

Universidade Federal do Paraná

Daiene de Mello Schaefer

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E
ESTRUTURAIS DE FILMES FINOS DE LIGAS
Mn-Ni-Ga CRESCIDAS SOBRE SUBSTRATO DE
GaAs**

**Curitiba
2017**

Daiene de Mello Schaefer

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E
ESTRUTURAIS DE FILMES FINOS DE LIGAS
Mn-Ni-Ga CRESCIDAS SOBRE SUBSTRATO DE
GaAs**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutora. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Dante Homero Mosca

Curitiba
2017

SC294p

Schaefer, Daiene de Mello

Propriedades magnéticas e estruturais de filmes finos de ligas Mn-Ni-Ga crescidas sobre substrato de GaAs / Daiene de Mello Schaefer. – Curitiba, 2017.

127 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

Orientador: Dante Homero Mosca.

1. Ligas Mn₂NiGa. 2. Transformação martensítica. 3. Filmes finos.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Mosca, Dante Homero. III. Título.

CDD: 540



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor CIÊNCIAS EXATAS
Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ATA Nº88

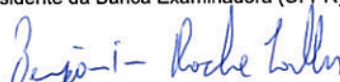
ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE DOUTORADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

No dia onze de Abril de dois mil e dezessete às 14:00 horas, na sala Auditório II de Engenharia Química, Campus Politécnico da UFPR, foram instalados os trabalhos de arguição da doutoranda **DAIENE DE MELLO SCHAEFER** para a Defesa Pública de sua tese intitulada **PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ESTRUTURAIS DE FILMES FINOS DE LIGAS Mn-Ni-Ga CRESCIDAS SOBRE SUBSTRATO DE GaAs**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR (UFPR), BENJAMIN RACHE SALLES (UFRJ), EVALDO RIBEIRO (UFPR), ALEXANDRE DA CAS VIEGAS (UFSC), GUINTHER KELLERMANN (UFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra a discente, para que a mesma expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. A aluna respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e a doutoranda deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela APROVAÇÃO da aluna. A doutoranda foi convidada a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 11 de Abril de 2017.


DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


BENJAMIN RACHE SALLES

Avaliador Externo (UFRJ)


EVALDO RIBEIRO

Avaliador Interno (UFPR)


ALEXANDRE DA CAS VIEGAS

Avaliador Externo (UFSC)


GUINTHER KELLERMANN

Avaliador Interno (UFPR)

Agradecimentos

Ao final de um trabalho é de suma importância agradecer àqueles que foram fundamentais na realização deste projeto.

- Início agradecendo ao meu orientador, Prof. Dante H. Mosca por me aceitar como aluna de doutorado, por acreditar que este trabalho teria êxito, e por ter sido o orientador sempre presente e acessível durante esses quatro anos. Agradeço também ao Prof. Wido pelas medidas de XPS e pela ajuda durante o processo de transferência das amostras. Ao Prof. José Varalda pelas análises de DFT realizadas nos dados experimentais. Ao Prof. Irineu Mazzaro pelas análises de XRD com variação de temperatura, que foram fundamentais neste estudo. Aos professores Oliveira e Camargo do LIEC - UFSCar pelas caracterizações magnéticas realizadas. Aos professores Evaldo Ribeiro, Guinther Kellermann, Rodrigo Perito e novamente ao professor Irineu Mazzaro pelas valiosas contribuições que deram ao participarem das bancas de defesa de projeto e qualificação.

- À minha família: minha mãe Sandra, meu irmão Stanis, Mariska e Sofia. Muito obrigada por fazerem parte de forma efetiva da minha vida.

- Agradeço também em especial ao Itamar, que foi fundamental no treinamento para produção das amostras, tenho certeza que sem sua paciência e encorajamento não teria sido possível o manuseio da técnica.

- Aos colegas de laboratório Nicholas, Ronei, Leonardo, Deize pelo auxílio, discussões e por tornaram esse período de quatro anos mais agradável. A Greici pela amizade e por ter tornado mais leve e divertida a convivência no laboratório. A Ana pela grande amizade que construímos nesse período e pela parceria durante a todo o processo de produção de filmes e discussão de resultados.

- Aos meus colegas do departamento de Física da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR, campus de Medianeira), que sempre me apoiaram nesta empreitada.

- A UTFPR, campus de Medianeira, por permitir que eu me afastasse durante parte da semana para poder realizar meu trabalho aqui em Curitiba e depois através do afastamento integral que tive neste último ano de doutorado.

RESUMO

Neste trabalho descrevemos a caracterização das propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de ligas manganês-níquel-gálio (Mn-Ni-Ga) com estequiometria próxima ao composto Mn_2NiGa preparados pela técnica de epitaxia de feixe molecular. A composição química e a estrutura cristalina das amostras foram determinadas através de análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e de difração de raios X. Todas as amostras apresentam coexistência de fase estrutural no intervalo de temperatura entre 80 K e 300 K. Em baixa temperatura, predomina a fase martensítica com estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial $I4/mmm$ e, em alta temperatura, predomina a fase austenítica cúbica com uma estrutura cristalina do tipo Heusler inversa. Independentemente da orientação cristalográfica dos substratos monocristalinos de GaAs(100) e GaAs(111) e das condições de crescimento utilizadas, os filmes finos produzidos são policristalinos com texturização indicativa da orientação preferencial de planos cristalográficos (110) paralelos à superfície dos substratos. A coexistência das fases austenita e martensita em filmes finos com estequiometrias $\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Ga}$ ($x = 0; 0,2; 0,4$ e $0,6$) é dependente da orientação dos substratos de GaAs. Medidas de magnetometria de amostra vibrante realizadas a 300 K revelam que a fase austenítica possui momento magnético entre $0,54$ e $1,23 \mu_B$ por fórmula unitária. Irreversibilidades magnéticas são observadas em medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético, e as temperaturas de Curie estimadas são inferiores aos valores relatados na literatura para amostras de ligas massivas de mesma composição. Essas constatações são condizentes com a formação de domínios e variantes cristalográficas nos filmes finos crescidos sobre os substratos de GaAs(100) e GaAs(111). Os parâmetros de rede a e c desses domínios cristalinos tendem à razão $c/a = 1,2$ e separações interatômicas R entre átomos de Mn são inferiores às observadas em amostras de ligas massivas ordenadas de mesma composição. Admitida a existência de desordem química, as distâncias interatômicas entre átomos de Mn na posição Mn e átomos Mn na posição Ni (antisítios) correspondem a razões R/a entre $0,8$ e $0,5$, respectivamente. Cálculos *ab initio* da estrutura eletrônica de ligas ordenadas e desordenadas relatados na literatura indicam que valores $R/a < 0,8$ alteram fracamente as interações ferromagnéticas, mas intensificam fortemente acoplamentos de troca antiferromagnéticos entre momentos magnéticos. Efetivamente, isso reduz o momento magnético total por célula unitária e também a temperatura Curie, que é proporcional à magnitude da constante de acoplamento de troca efetiva no material decorrente da superposição dos orbitais atômicos dos sítios magnéticos vizinhos mais próximos. Nessa tese demonstra-se a viabilidade do crescimento de filmes finos de ligas Mn-Ni-Ga ricas em Mn com propriedades estruturais e magnéticas bastante distintas de amostras massivas com igual composição. Os presentes resultados e análises demonstram a importância e relevância da pesquisa básica para uma compreensão mais profunda do processo de integração dos filmes finos de ligas Mn-Ni-Ga ricas em Mn sobre substratos comerciais, visto seu amplo potencial para aplicações multifuncionais como micro- e nanoatuadores, e sensores.

ABSTRACT

In this work are described the structural and magnetic properties of manganese-nickel-gallium (Mn-Ni-Ga) alloy thin films with stoichiometry close to Mn_2NiGa prepared by molecular beam epitaxy technique. The chemical composition and crystalline structure of the samples were determined by X ray photoelectron spectroscopy and X-ray analyses. The samples exhibit structural phase coexistence in the temperature interval between 80 K and 300 K. At low temperatures, martensitic phase with tetragonal structure having spatial group $I4/mmm$ is predominant, whereas at high temperatures is observed the cubic austenitic phase which crystalline structure is an inverse Heuler structure. Whatever is the crystallographic orientation of the monocrystalline GaAs(100) e GaAs(111) substrates and the growth conditions investigated, the thin films are polycrystalline with a crystalline texture corresponding to the preferential orientation of the (110) crystalline planes parallel to the substrate surface. The coexistence of austenite and martensite phases in the alloy films with stoichiometry $\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Ga}$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ e 0.6) depends on the GaAs substrate orientations. Measurements of vibrating sample magnetometry performed at 300 K reveal austenite phases having magnetic moments between 0.54 e $1.23 \mu_B$ per formula unit. Magnetic irreversibilities are observed in the curves of magnetization versus temperature and magnetic fields, with the Curie temperature estimates lower than values reported on literature for bulk alloys with similar compositions. These findings are consistent with the formation of crystalline domains and crystallographic variants in the films grown on the GaAs(100) and GaAs(111) substrates. The lattice parameters a e c in the crystalline domains tend to the ratio $c/a = 1.2$ and interatomic separations R between Mn atoms are lower than those observed in ordered bulk alloys with the same composition. By assuming the presence of chemical disorder in the films, the interatomic distances between Mn atoms occupying the Mn position and Mn atoms occupying Ni positions (antisites) leave to R/a ratios between 0.8 e 0.5 , respectively. According to *ab initio* electronic structure calculations of the ordered and disorder alloys reported in the literature values of $R/a < 0.8$ weakly affect the ferromagnetic interactions, but strongly increases the strength of both the antiferromagnetic exchange coupling between magnetic moments. As a consequence, it occurs a loss of the total magnetic moment per unit cell as well as a reduction of Curie temperature, which is proportional to the magnitude of the effective exchange coupling constant in the material owing to the atomic orbital overlapping between nearest neighbor magnetic sites. This work demonstrates the feasibility to prepare thin films of Mn-rich Mn-Ni-Ga alloys with structural and magnetic properties rather distinct than bulk alloys with similar composition. The present results and analyses demonstrate the importance and relevance of the basic research to a deeper understanding of the integration process of the Mn-rich Mn-Ni-Ga alloy thin films on commercial substrates in view of their wide potential for multifunctional applications as micro- and nano-actuators and sensors.

LISTA DE FIGURAS

2.1 Tabela periódica dos elementos ilustrando por código de cores o grande número de materiais que podem compor uma liga Heusler, onde temos para o X (vermelho), Y (azul) e Z (verde) em compostos Heusler X_2YZ e semi-Heusler XYZ [2.6].....	22
2.2 Representação das estruturas cristalinas (a) Heusler completa, $L2_1 - X_2YZ$ e (b) Semi Heusler, $C1_b - XYZ$ [2.6].....	23
2.3 (a) A estrutura generalizada de ligas Heusler ilustrada como quatro subredes fcc que se interpenetram A, B, C e D. (b) Célula unitária Mn_2NiGa com estrutura cúbica (regular ou $L2_1$) $MnNiMnGa$ e (c) estrutura (inversa ou X_a) $MnMnNiGa$. (d) Célula unitária de Mn_2NiGa com estrutura tetragonal $MnMnNiGa$ na direção(110)[2.8].....	24
2.4 Representações esquemáticas de mudanças de forma em materiais devido a: (a) distorção tetragonal magnetostrictiva devida à magnetização por um campo magnético externo aplicado, (b) reorientação reversível de um domínio martensítico num material com memória de forma convencional, previamente orientado ao longo de um plano de macla sob a ação de uma tensão de cisalhamento mecânica τ e (c) reorientação reversível de um domínio martensítico num material com memória de forma ferromagnético previamente orientado num plano de macla pela ação de um campo magnético externo aplicado [2.10].....	25
2.5 Estruturas cristalinas de ligas Mn_2NiGa (a) na fase austenítica e (b) martensítica. As esferas azul, verde, vermelho e amarelo representam respectivamente Ni, Mn_I , Mn_{II} e Ga [2.11].....	26
2.6 Difractograma de raios X para a liga $Mn_{53}Ni_{25}Ga_{22}$ recozida em 1173 K por 12 h, com um tubo de raios X de cobre com comprimento de onda característico de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ para a radiação K_α do Cu [2.12].....	27
2.7 Padrão de XRD de uma amostra massiva de Mn_2NiGa medida em 300 K (a) e 200 K (b). Extraído da Ref. [2.13].....	28
2.8 Padrões de XRD medidos à temperatura ambiente para ligas $Mn_{53}Ni_{25}Ga_{22}$ obtidas mediante tratamentos térmicos por 3 h em diferentes temperaturas (a) 573-973 K/3 h e (b) mediante tratamento térmico a 773 K por intervalos de tempo entre 10-600 min[2.14].....	29
2.9 Ciclos de histerese medidos à temperatura ambiente para ligas $Mn_{53}Ni_{25}Ga_{22}$ submetidas a tratamentos térmicos com duração de 12 horas nas temperaturas (a) 1073 K e (b) 1173 K [2.12].....	31
2.10 Laços de histerese medidos em diferentes temperaturas. Medidas foram realizadas durante um aquecimento após resfriamento por campo abaixo da faixa de 77 K em $H = 3 \text{ kOe}$. [2.21].....	32

2.11 Magnetização como uma função do campo magnético para amostras massivas de ligas $\text{Mn}_{25+x}\text{Ni}_{50-x}\text{Ga}_{25}$ ($x = 5, 10, 12.5, 15, 20, 25$) em 300 K.....	33
2.12 Gráficos de DOS para uma estrutura cúbica MnMnNiGa . (a) A DOS total e parcial do Mn_2NiGa dos (b) componentes d dos átomos Mn(A), (c) componentes d dos átomos Mn(B), (d) componentes d dos átomos de Ni, (e) componentes s e p dos átomos de Ga [2.23]	34
2.13 Gráficos de DOS para o MnMnNiGa tetragonal. (a) A DOS total do Mn_2NiGa e a DOS parcial dos (b) componentes d dos átomos de Mn(A), (c) componentes d dos átomos Mn (B), (d) componentes d dos átomos de Ni, (e) componentes s e p dos componentes de átomos de Ga [2.23].....	35
2.14 Previsões teóricas da curva de Slater-Pauling para o momento magnético por fórmula unitária para algumas ligas Heusler da forma Mn_2YGa com estrutura L2_1 regular (a) e inversa (b) em função do número de elétrons de valência N_V de caráter 3d. Ordenamento dos momentos magnéticos atômicos previstos teoricamente para ligas Mn_2YGa com estrutura L2_1 regular (c) e inversa (d). Para Mn_2NiGa temos $N_V = 27$ com parâmetro de rede $a = 5,85 \text{ \AA}$, razão $c/a \sim 1,25$ e uma polarização de spin no nível de Fermi $P = 35 \%$ [2.24, 2.25].....	36
3.1 Ilustração dos principais processos que ocorrem na superfície do substrato durante o crescimento por MBE [3.2].....	41
3.2 (a) e (b) Fotos do sistema multicâmaras UHV instalado no LSI na UFPR.(c) vista superior da câmara, com os elementos principais usados para o crescimento dos filmes representados de forma esquemática.....	43
3.3 Representação esquemática da geometria usada na técnica de RHEED para obtenção do padrão de difração [3.8].....	45
3.4 Ilustração da construção de Ewald e o formato da imagem projetada na tela fluorescente pertencente a câmara de MBE [3.7].....	46
3.5 (a) Padrão de difração RHEED típico para a superfície do GaAs (111)B. (b) Representação esquemática da difração de elétrons de alta energia considerando os elementos principais.....	47
3.6 Representação esquemática da equação de Bragg $2d \sin \theta = n\lambda$ em planos cristalinos.....	48
3.7 Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante VSM [3.13].....	50
3.8 Representação esquemática do processo de emissão dos fotoelétrons durante a espectroscopia por raios X [3.14].....	51
3.9 Espectro de XPS característico para uma liga de Ni-Mn-Ga, obtido na faixa de energia de 0 a 1200 eV.....	52

- 3.10** (a) Representação esquemática da relação entre o ângulo de incidência (θ) e o ângulo crítico (θ_C), no caso de incidência menor que o crítico temos a reflexão total, e na segunda o ângulo de incidência é maior que o crítico ocorrendo absorção do feixe pelo material. (b) perfil padrão de XRR simulado para um sistema de monocamada. O ângulo crítico (determinado pela densidade do filme) e as franjas de Kiessig (determinadas pela espessura da camada) são identificados [2.15]..... 54
- 4.1** (a) Padrão de RHEED do substrato de GaAs (111)B após a remoção da camada de óxidos, (b) Padrão de RHEED do substrato GaAs(111) recoberto por uma camada da liga crescida. Em ambos os padrões de RHEED o feixe de elétrons incide ao longo da direção [211] de azimute do GaAs, (c) Perfil da intensidade das raias de difração do padrão de RHEED da liga mostrado em (b). O perfil foi obtido com o auxílio do programa ImageJ.....60
- 4.2** (a) Espectros de XPS na região do nível de caroço eletrônico Mn 2p conforme extraído do site <http://xpssimplified.com/elements/manganese.php> (b) Espectros de XPS do nível de caroço eletrônico Mn 2p obtidos para a amostra Mn_{1,4}Ni_{1,6}Ga. Na barra horizontal são indicados os diferentes estados de valência do Mn (inclusive o metálico denotado por 0) para comparação com as amostras de óxido de Mn..... 64
- 4.3** Espectros de XPS de nível de caroço eletrônico Ni_{2p} metálico (a) conforme extraído do site <http://xpssimplified.com/elements/manganese.php> e (b) referente à amostra Mn_{1,4}Ni_{1,6}Ga..... 64
- 4.4** Espectros de XPS de nível de caroço eletrônico Ga 2p (a) conforme extraído do site <http://xpssimplified.com/elements/manganese.php> para comparação e (b) medida da amostra Mn_{1,4}Ni_{1,6}Ga..... 65
- 4.5** Difratoograma de raios X obtidos a partir de filmes finos de Mn-Ni-Ga otimizados para apresentar as reflexões de Bragg características cada substrato: (a) GaAs(001) e (b) GaAs(111). No substrato de GaAs(001) observamos as reflexões de Bragg (200) e (400) respectivamente observadas em $2\theta = 31,85^\circ$ e $2\theta = 66,25^\circ$. No substrato de GaAs(111) são identificadas as reflexões de Bragg (111) e (222) do GaAs, respectivamente localizadas em $2\theta = 27,55^\circ$ e $2\theta = 56,55^\circ$ 67
- 4.6** Difratogramas de raios X obtidos a partir de filmes finos do par de amostras Mn₂NiGa crescidas sobre substratos de (a) GaAs(001) e (b) GaAs(111). Estes difratogramas realizados para as amostras mantidas em diversas temperaturas, indicadas ao longo dos respectivos difratogramas, são dominados pelas reflexões de Bragg referentes aos substratos de GaAs. No entanto, são observadas também as reflexões de Bragg referentes ao filme da liga Mn₂NiGa. Conforme podemos observar os difratogramas da liga aparecem na mesma faixa de angular, mas indicam um caráter texturizado da camada de material que difere entre os dois substratos.....69
- 4.7** Difratogramas obtidos a partir de filmes finos da liga depositada sobre os substratos de GaAs com orientação (a) (001) e (b) (111). No intervalo angular de interesse é observada a reflexão de Bragg proveniente do filme fino da liga mantida

- à temperatura ambiente. A contribuição em $2\theta = 45,5^\circ$ é uma contribuição espúria proveniente do porta-amostras..... 70
- 4.8** Difrátogramas de raios X obtidos para os filmes finos da amostra Mn_2NiGa , crescida sobre substratos (a) $\text{GaAs}(111)$ e (b) $\text{GaAs}(001)$. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura entre 83 K e 423 K. A identificação das reflexões de Bragg das estruturas austeníticas (A1, A2, A3 e A4) e martensíticas (M1, M1*, M2, M2*, ..., M6, M6*), bem como, a $L2_1$ é apresentada ao longo do texto..... 72
- 4.9** Representação esquemática da transformação de fase de austenita (A) para martensita (M e M*), mostrando no desenho as variantes que podem ser observadas da estrutura martensítica dependendo de como ocorre o crescimento da variante em questão. As denominações M e M* foram usadas na figura 4.8 representando os planos (202) e (022) dessas variantes martensíticas, conforme observadas através da difração de raios X. O volume tende a ser conservado na transformação martensítica e a transformação da estrutura cristalina ocorre com a elongação de um dos eixos e contração dos restantes que compõe a estrutura 74
- 4.10** Perfil de refletividade de raios X da amostra de filme fino com composição Mn_2NiGa 76
- 4.11** Ciclos de histerese magnética medidos em diferentes temperaturas para a amostra $\text{Mn}_{1,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Ga}$, crescida sobre substrato de $\text{GaAs}(001)$. Esta amostra é a que apresenta a menor concentração de manganês. As medidas foram realizadas com o campo magnético aplicado paralelamente ao plano do filme. Podemos observar nas quatro medidas mostradas nesta figura que os valores de magnetização de saturação (M_S), Magnetização de remanência (M_R) e campo coercivo (H_C) decrescem com o aumento da temperatura..... 80
- 4.12** Ciclos de histerese magnética medidos em diferentes temperaturas para a amostra $\text{Mn}_{1,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Ga}$ crescida sobre o substrato de $\text{GaAs}(111)$. Esta amostra pode ser comparada diretamente com a amostra da figura 4.9, pois foi crescida nas mesmas condições tendo como diferença apenas a orientação do substrato. As medidas foram realizadas com o campo magnético aplicado paralelamente ao plano do filme..... 81
- 4.13** Ciclos de histerese magnética medidos em diferentes temperaturas para a amostra $\text{Mn}_{1,6}\text{Ni}_{1,4}\text{Ga}$, crescida sobre substrato de $\text{GaAs}(001)$. As medidas foram realizadas com o campo magnético aplicado paralelamente ao plano do filme. Nesta medida podemos observar um caráter ferromagnético do material mais proeminente nas temperaturas de 10 e 100 K..... 82
- 4.14** Ciclos de histerese magnética medidos em diferentes temperaturas para a amostra Mn_2NiGa , crescida sobre substrato de $\text{GaAs}(100)$. As medidas foram realizadas com o campo magnético aplicado paralelamente ao plano do filme. O caráter ferromagnético do material pode ser percebido em todas as temperaturas. Essa amostra Mn_2NiGa possui a maior quantidade do elemento Mn dentre as estudadas aqui..... 83

- 4.15** (a) Ciclos de histerse medidos em 10 K para três amostras $\text{Mn}_{1,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Ga}$, $\text{Mn}_{1,6}\text{Ni}_{1,4}\text{Ga}$ e Mn_2NiGa , todas crescidas sobre substrato de GaAs(111). Gráficos da magnetização de saturação em função da temperatura para todas as amostras foram crescidas sobre substratos (b) GaAs(111) e (c) GaAs(001).....85
- 4.16** Gráfico dos campos coercivos (H_C) coletados nos ciclos de histerese medidos nas amostras crescidas em substrato de GaAs(001) e GaAs(111) com composição $\text{Mn}_{1,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Ga}$, $\text{Mn}_{1,6}\text{Ni}_{1,4}\text{Ga}$, $\text{Mn}_{1,8}\text{Ni}_{1,2}\text{Ga}$. Podemos observar a forte diminuição dos valores de H_C com o aumento da temperatura..... 86
- 4.17** Detalhe interno dos ciclos de histerese magnética medidos em diversas temperaturas para amostra Mn_2NiGa , crescida sobre substrato de GaAs(001). O campo magnético é aplicado no plano do filme.....87
- 4.18** Curvas de magnetização ZFC-FC com aplicação de campo magnético de resfriamento de 500 Oe no plano dos filmes. As diferenças entre as amostras apresentadas residem no teor de Mn e na orientação do substrato. Em (a) e (b) temos as amostras $\text{Mn}_{1,6}\text{Ni}_{1,4}\text{Ga}$ crescidas sobre substrato de GaAs(001) e GaAs(111), respectivamente. Em (c) e (d) temos as amostras Mn_2NiGa crescidas sobre substrato de GaAs(001) e GaAs(111), respectivamente.....89
- 4.19** Curva de magnetização versus temperatura medida usando o protocolo ZFC e FC para a amostra $\text{Mn}_{1,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Ga}$, crescida sobre substrato de GaAs(111) usando um campo de $H_{FC} = 5$ kOe. A irreversibilidade magnética ocorre na faixa de 75 K enquanto a transição da fase magnética para a fase paramagnética é estimada em temperatura ao redor de 370 K.....90
- 4.20** (a) e (b) Difrátogramas de raios X na faixa de temperatura de 83 K a 423 K obtidos para os filmes finos duas amostras Mn_2NiGa crescida sobre GaAs (111) e GaAs (100), respectivamente. Em (c) e (d) temos as intensidades relativas das reflexões martensíticas M5 e M2 respectivamente para as mesmas amostras Mn_2NiGa apresentadas nos painéis (a) e (b) acima. Por fim, nos painéis (e) e (f) mostramos as curvas de magnetização versus temperatura medidas no protocolo ZFC-FC para as respectivas amostras $\text{Mn}_{1,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Ga}$. As transformações de fase monitorada pela difração de raios X e as irreversibilidades magnéticas obtidas por magnetometria por amostra vibrante exibem regiões de temperatura com variações acentuadas semelhantes..... 92
- 4.21** (a) Estrutura martensítica com parâmetro de rede usado em estruturas identificadas na Tabela 3. Essas estruturas foram geradas usando o programa VESTA onde também se determinou as separações interatômicas R_{ij} entre pares (i e j) de átomos de Mn-Mn e Mn-Ni.....93
- 4.22** (a) Dependência das constantes de acoplamento de troca com o parâmetro R_{ij}/a definido pela razão entre as separações interatômicas pelo rede de rede a de diferentes estruturas martensíticas ordenadas e desordenadas. Os resultados mostrados são extraídos da literatura com os parâmetros de interação de troca magnética J_{ij} calculado usando o método FP-SPRKKR (*full potential spin-polarized scalar relativistic Korringa-Kohn-Rostocker*) em função da distância R_{ij}/a entre pares (i e j) de átomos de Mn-Mn e Mn-Ni [4.18].....95

LISTA DE TABELAS

1. Relação das amostras de filmes finos estudadas com dados relevantes do processo de crescimento. São relacionados o tempo de crescimento e as temperaturas da célula de efusão de cada elemento químico..... 61
2. Relação dos ângulos das reflexões de Bragg do GaAs utilizadas nesse trabalho para alinhamento da amostra durante a análise por difração de raios X. Retiradas de informações tabeladas do GaAs (ICCD - PDF card 000-32-0389)..... 67
3. Parâmetros de rede a e c (em nanômetros) medidos à temperatura ambiente para fases austenitas e martensitas bem como valores da razão de c/a , razão do volume de austenita e martensita, e tensão linear observada em filmes finos crescidos sobre os substrato de GaAs.....73
4. Valores de M_s e H_c das amostras produzidas neste estudo. Utilizamos as definições de campo coercivo H_C e de campos de *exchange bias* H_{EB} explicados no texto. Foram subtraídos dos valores do campo remanescente residual das bobinas supercondutoras. Os valores de H_{EB} acima de 10 K foram desconsiderados porque se encontram dentro da faixa dos campos remanescentes residuais..... 86
5. Dados das estruturas austeníticas e martensíticas identificadas nesse estudo. Além dos parâmetros de rede são mostradas as distâncias interatômicas entre átomos Mn ocupando sítios de Mn e Ni e essas distâncias normalizadas pelo parâmetro de rede a de cada estrutura.....94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MSMA- Ligas com Memória de forma magnética (*Magnetic Shape Memory Alloys*).

MFIS - Deformação induzida por campo magnético (*Magnetic Field Induced Strain*).

DFT - Teoria de densidade funcional (*Density Funcional Theory*).

RHEED - Difração de elétrons de alta energia refletidos (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*).

XPS - Espectroscopia de elétrons excitados por raios X (*X Ray Photoelectron Spectroscopy*)

XRD - Difração de Raios X (*X Ray Diffraction*).

EB – Interação de Troca (*Exchange Bias*)

XRR - Refletometria de raios X (*X Ray Reflectometry*)

FM - Ferromagnética

M_S – Magnetização de Saturação

DOS - Densidades de Estados total (*Density of States*)

MBE - Epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy*)

UHV - Ultra alto vácuo (*Ultra High Vacuum*)

VSM - Magnetometria de amostra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer*)

PPMS - Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (*Physical Properties Measurement System*)

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios x (*X ray Photoelectron Spectroscopy*).

ZFC – Resfriamento com Campo Zero (*Zero-Field Cooling*)

FC – Resfriamento com Campo (*Field Cooling*)

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	14
CAPÍTULO 1	
INTRODUÇÃO	16
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	20
CAPÍTULO 2	
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 LIGAS Mn-Ni-Ga	21
2.2 COMPOSTOS HEUSLER	21
2.3 TRANSFORMAÇÃO ESTRUTURAL DA LIGA	24
2.4 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA LIGA MnNiGa	26
2.5 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA LIGA Mn-Ni-Ga	30
2.6 ESTRUTURA ELETRÔNICA DE LIGAS MnNiGa	33
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37
CAPÍTULO 3	
TÉCNICAS DE CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO	40
3.1 EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR	40
3.2 DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ALTA ENERGIA REFLETIDOS	44
3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)	47
3.4 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE	49
3.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOÉLETRONS POR RAIOS X	50
3.6 REFLETOMETRIA DE RAIOS X	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
CAPÍTULO 4	
RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	58
4.1 PROCESSO DE CRESCIMENTO DAS LIGAS Mn-Ni-Ga E ANÁLISE POR RHEED	58
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Mn-Ni-Ga	61
4.2.1 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO	61
4.2.2 ANÁLISE ESTRUTURAL	66
4.2.3 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DA LIGA Mn-Ni-Ga	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
CAPÍTULO 5	
CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	100
ANEXO I	106
ANEXO I	107
ANEXO II	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Ligas com memória de forma são materiais conhecidos desde a década de 30, mas foi na década de 60 que através da descoberta do Nitinol, uma liga de níquel e titânio no Naval Ordnance Laboratory nos U.S.A [1.1, 1.2], que este tipo de material começou a ser investigado de forma mais intensa. Ligas com memória de forma são materiais que alteram sua estrutura cristalina ao serem submetidos à determinada condição, e retornam a sua condição original quando a grandeza física que estava sendo imposta é retirada ou se submete o material a outra situação alteradora. Esta condição pode ser a aplicação de uma tensão mecânica, variações de temperatura ou a aplicação de um campo magnético.

Diversas ligas com memória de forma magnética (MSMA- *magnetic shape memory alloys*) têm sido desenvolvidas nas últimas décadas, dentre estas, as ligas baseadas em Mn-Ni-Ga tem atraído considerável atenção. Este fato pode ser relacionado à sua potencialidade no desenvolvimento de atuadores, sensores e armazenadores de energia. MSMA são materiais multifuncionais que exibem uma correlação entre sua estrutura cristalina e ordem magnética, donde temos como efeitos interessantes: a deformação deste material que pode ser induzida por campo magnético (MFIS - *Magnetic Field Induced Strain*) além do efeito magnetocalórico e transporte eletrônico com alta polarização de spin [1.3,1.4].

O efeito de memória de forma ferromagnética está associado a uma transformação martensítica, que é uma transformação termoelástica reversível entre uma estrutura cúbica (austenita) em altas temperaturas e uma estrutura tetragonal (martensita) em baixas temperaturas. Exemplos de ligas bastante investigadas nos últimos 15 anos são Ni-Mn-Ga, Fe-Pd e Fe-Pt [1.5]. No caso do primeiro sistema, o composto inicialmente estudado foi o Ni_2MnGa onde se observou uma alta MFIS (até 10%). Entretanto, a fragilidade mecânica do material impõe limitações ao uso deste composto. Dessa forma, uma busca por materiais com valores de MFIS similares, mas melhores propriedades mecânicas teve início. O composto Mn_2NiGa e ligas com estequiometria Mn:Ni:Ga próxima a proporção 2:1:1 surgem nesse contexto. As propriedades ferromagnéticas destes materiais estão fortemente relacionadas com a estrutura cristalina e com a concentração do manganês [1.6].

Ligas Ni_2MnGa e Mn_2NiGa estequiométricas ordenadas quimicamente apresentam

estrutura cristalina $L2_1$ e são preditas como sendo ferromagnéticas semi-metálicas (*half-metallic*) [1.7,1.8]. A rigor, a liga Mn_2NiGa é ferrimagnética em temperatura ambiente, apresentando mais de 4% de deformação induzida por campo magnético (MFIS) e sua temperatura de transição ferrimagnética para paramagnética é de 588 K. O ferrimagnetismo apresentado pela liga Mn_2NiGa é surpreendente, já que a interação direta entre os elementos Mn-Mn normalmente leva ao alinhamento antiferromagnético com um momento magnético de 1,35 magneton de Bohr (μ_B) por átomo de Mn. Além disso, a origem da transição martensítica que ocorre no material envolve uma distorção relativamente grande da fase tetragonal (razão $c/a = 1.21$), sendo que a estrutura cristalina do material é fortemente dependente da tensão residual ou externa [1.7,1.8].

Especificamente, o processo de deformação dos materiais induzidos por campo magnético (MFIS) foi apresentado por Ullakko em 1996 [1.9]. Este mecanismo está baseado no rearranjo de domínios cristalográficos existentes nas amostras. Os domínios são criados a partir da disposição interligada de dois ou mais cristais mediante o processo de geminação ou macla e a variedade depende das configurações específicas da rede cristalina. MSMA são materiais que também podem apresentar a memória de forma frente ao aquecimento ou resfriamento, passando pela transformação termoelástica martensítica e transitando entre os dois estados continuamente frente o aquecimento ou resfriamento. Microscopicamente, essa transformação martensítica é meramente uma consequência de uma reorganização dos planos atômicos. A qual é frequentemente mediada através de diferentes estruturas que podem envolver as chamadas estruturas metaestáveis pré-martensíticas. Devido a essas características termo-magneto-mecânicas, estes materiais apresentam potencial para aplicações de caráter multifuncional que usam propriedades, tais como: o efeito magnetocalórico, a transformação martensítica induzida por campo magnético e a sua transformação reversa, e propriedades de magnetotransporte polarizado em spin, as quais tem importantes aplicações na nanotecnologia e na spintrônica [1.4, 1.10, 1.11].

Comparativamente ao grupo de materiais piezoelétricos e magnetostrictivos que também apresentam uma resposta rápida frente aos estímulos que recebem, verifica-se que suas alterações de dimensão são pequenas. Já em ligas de memória de forma temos grandes alterações no formato e uma decorrente maior densidade volumétrica de energia. Entretanto, a resposta é um pouco mais lenta sob um estímulo termo-mecânico. No caso do controle magnético como o princípio de operação em dispositivos do tipo atuadores e transdutores, temos deformações consideráveis, e seu controle é rápido e preciso. Grupos de pesquisa

buscam materiais que apresentem a transformação da fase martensítica que permita controlar o maior deslocamento através da aplicação de um campo magnético em uma temperatura constante, preferencialmente próximo à temperatura ambiente. Neste sentido, as ligas com estequiometria próxima ao Mn_2NiGa estudadas neste trabalho aparecem como candidatos promissores [1.9]. Em particular, exploramos a fabricação e a caracterização das propriedades físicas de filmes finos dessas ligas, que são ainda muito pouco estudados na literatura.

Mn_2NiGa quando visto como material volumétrico (bulk) é uma MSMA com apreciável MFIS e alta temperatura de Curie (~ 588 K) [1.12 – 1.14] que pode sofrer uma transição estrutural da fase austenita para fase martensita num amplo intervalo de temperatura que se estende desde 300 K até 80 K. Análises de experimentos de difração de raios X mostram que a estrutura de Mn_2NiGa é altamente dependente das tensões residuais [1.7]. Desta forma, é também esperado que o crescimento de filmes finos dessas ligas sobre substratos sofram influência da orientação preferencial dos planos cristalinos (textura cristalina) e da diferença entre os coeficientes de expansão térmica decorrentes da vinculação termo-mecânica liga/substrato.

Esta tese de doutorado tem, entre outros, o objetivo de investigar a viabilidade de crescimento, sobre substrato de GaAs(111) e GaAs(100), de filmes finos de ligas Mn-Ni-Ga com composição química próxima à liga estequiométrica Mn_2NiGa usando a técnica de epitaxia de feixe molecular. Ademais, empreendemos a caracterização composicional, estrutural e magnética deste material; buscando também correlações entre os resultados. A estruturação do texto apresentado ocorre da seguinte forma. Após este capítulo de introdução, temos no capítulo 2 a fundamentação teórica do trabalho, com a apresentação dos tópicos mais relevantes para o conhecimento do material em estudo, a liga Mn-Ni-Ga. Neste mesmo capítulo apresentamos uma revisão bibliográfica sobre a caracterização estrutural e magnética da liga e que embasarão as análises apresentadas no decorrer do texto. No capítulo 3 são apresentadas as técnicas de crescimento e de caracterização magnética e estrutural empregadas, tais como difração de elétrons de alta energia refletidos (RHEED - *Reflection High-Energy Electron Diffraction*), espectroscopia de elétrons excitados por raios X (XPS - *X Ray Photoelectron Spectroscopy*), difração de raios X (XRD - *X Ray Diffraction*) e medidas de magnetização utilizando magnetometria de amostra vibrante. No Capítulo 4 é feita a apresentação dos resultados obtidos juntamente com a metodologia utilizada na obtenção do material, e a discussão desses resultados. É dada ênfase na análise estrutural por medidas de

difração de raios X em função da temperatura de duas amostras com composição química mais próxima da liga estequiométrica Mn_2NiGa . Finalmente no Capítulo 5 são reunidas e apresentadas as nossas principais conclusões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1.1] BUEHLER, W.J.; GILFRICH, J.W.; WILEY, R.C. *Effects of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi*. Journal of Applied Physics, vol. 34, p.1475-1477, 1963.
- [1.2] WANG, F.E.; BUEHLER, W.J.; PICKART, S.J. *Crystal structure and a unique martensitic transition of TiNi*. Journal of Applied Physics, vol. 36, p. 3232, 1965.
- [1.3] DU, Z. W.; HAN, X. L.; LI, T.; LIU, E. K.; MA, X. D.; XIONG, J. C.; WU, G. H. *Microstructures and phase transformations in as-aged Mn_{2.04}NiGa Heusler alloy*. J. Alloys Compd., vol. 657, p. 443-449, 2016.
- [1.4] Dunand, D. C.; Müllner, P. *Size effects on Magnetic Actuation in Ni-Mn-Ga Shape-Memory Alloys*. Adv. Mater., vol. 23, p.216-232, 2011.
- [1.5] WUTTIG, M.; LI, J.; CRACIUNESCU, C. *A new ferromagnetic shape memory alloy system*. Scr. Mater, vol. 44, p. 2393, 2001.
- [1.6] FELSER, C.; FECHER, G. H.; BALKE, B. *Spintronics: A challenge for materials science and solid-state chemistry*. Angew. Chem. Int. Ed., vol. 46, p. 668-699, 2007.
- [1.7] SINGH, S.; MANIRAJ, M.; D'SOUZA, S. W.; RANJAN, R.; BARMAN, S. R. *Structural transformations in Mn₂NiGa due to residual stress*. Appl. Phys. Lett., vol. 96, p. 081904-1 até 081904-3, 2010.
- [1.8] BARMAN, S. R.; BANIK, S.; SHUKLA, A. K.; KAMAL, C.; CHAKRABARTI, A. *Martensitic transition, ferrimagnetism and Fermi surface nesting in Mn₂NiGa*. EPL, vol.80, p. 57002-p1 até 57002-p6, 2007.
- [1.9] ULLAKKO, K.; HUANG, J. K.; KANTNER, C.; O'HANDLEY, R. C.; KOKORIN, V. V. *Large magnetic field induced strains in Ni₂MnGa single crystals*. Appl. Phys. Lett., vol. 69, p.1966-1968, 1996.
- [1.10] SOZINOV, A.; LIKHACHEV, A.A.; LANSKA, N.; ULLAKKO K. *Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase*. Appl. Phys. Lett., vol. 80, p. 1746-1748, 2002.
- [1.11] ASEGUINOLAZA, I. R.; REYES-SALAZAR, I.; SVALOV, A. V.; WILSON, K.; KNOWLTON, W. B.; MULLNER, P.; BARANDIARAN, J. M.; VILLA, E.; CHERNENKO, V. A. *Transformation volume strain in Ni-Mn-Ga thin films*. Appl. Phys. Lett., vol. 101, p. 241912-1 até 241912-4, 2012.
- [1.12] SINGH, S.; RAWAT, R.; MUTHU, S. E. et al. *Spin-Valve-Like Magnetoresistance in Mn₂NiGa at Room Temperature*. Phys. Rev. Lett., vol. 109, p. 246601-1 até 246601-5, 2012.
- [1.13] LIU, G.D.; CHEN, J.L.; LIU, Z.H.; DAI, X.F.; WU, G.H. et al. *Martensitic transformation and shape memory in a ferromagnetic shape memory alloy: Mn₂NiGa*. Appl. Phys. Lett. vol. 87, p. 262504-1 até 262504-3, 2005.
- [1.14] D'SOUZA, S. W.; ROY, T.; BARMAN, S. R.; CHAKRABARTI, A. *Magnetic properties and electronic structure of Mn-Ni-Ga magnetic shape memory alloys*. J. Phys.: Condens. Matter, vol. 26, p. 506001-1 até 506001-9, 2014.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 LIGAS Mn-Ni-Ga

Materiais baseadas em Ni-Mn-Ga apresentam propriedades multifuncionais tais como efeito magnetocalórico, *exchange bias* (EB) e magnetoresistência, sendo assim trata-se de um material que despertou, em anos recentes, muito interesse em estudos sobre os assuntos citados. Propriedades como as listadas acima, são, em sua grande maioria, relacionadas com a transformação martensítica de primeira ordem pela qual passam, e que pode ser alterada através da mudança da concentração de elétrons de valência, através da composição química ou substituição de elementos [2.1, 2.2].

A primeira liga a ser estudada no sistema Ni-Mn-Ga foi a de proporção 2:1:1. Este material atraiu atenção para aplicação como microatuadores devido à sua considerável deformação e frequência de resposta [2.3]. Entretanto, apresentava como desvantagem a fragilidade mecânica e o comportamento frente à aplicação de um campo magnético não ser reprodutível devido a defeito internos do material [2.4], esses aspectos impunham restrições à sua aplicação [2.4, 2.5]. Dessa forma buscou-se desenvolver materiais com propriedades magnetomecânicas superiores a do Ni_2MnGa ; nesse contexto surge o estudo da liga Mn_2NiGa [2.4]. Como propriedades importantes da Mn_2NiGa temos a transformação martensítica desse material que ocorre próximo da temperatura ambiente e a sua alta temperatura de Curie ($T_C \sim 588 \text{ K}$). A sua transformação martensítica apresenta uma razão entre os parâmetros de rede c/a e uma histerese térmica mais ampla quando comparada com a liga Ni_2MnGa [2.3, 2.4].

2.2 COMPOSTOS HEUSLER

Ligas Heusler correspondem a compostos ternários, intermetálicos, com estruturas cristalinas semelhantes, e com inúmeras propriedades que podem ser ajustadas de acordo com a composição do composto. Na figura 2.1 temos uma dimensão da ampla possibilidade de

compostos que podem ser denominados Heusler, dentre estes, compostos baseadas em Mn-Ni-Ga são representantes, por isso é oportuno se falar neste texto deste tipo de material [2.6].

Compostos Heusler X_2YZ

1	2											3	4	5	6	7	8
H												B	C	N	O	F	Ne
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	2	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au							
Fr	Ra																
		3															
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figura 2.1 Tabela periódica dos elementos ilustrando por código de cores o grande número de materiais que podem compor uma liga Heusler, onde temos para o X (vermelho), Y (azul) e Z (verde) em compostos Heusler X_2YZ e semi-Heusler XYZ [2.6].

Ligas Heusler apresentam, de forma geral, estruturas que são cúbicas de face centrada, e podem ser semi Heusler (XYZ , proporção 1:1:1) ou Heusler completas (X_2YZ , proporção 2:1:1), com valores na faixa de 5,6 Å a 7,2 Å para o parâmetro de rede. Normalmente, o elemento X e Y correspondem a elementos de transição e o elemento Z é do grupo III-V na tabela periódica, embora ocorram exceções [2.7]. Na figura 2.2 temos uma representação das estruturas cristalinas (a) Heusler completa, $L2_1 - X_2YZ$ e (b) Semi Heusler, $C1_b - XYZ$ [2.6].

A partir da descoberta do primeiro composto Heusler, realizada em 1903 pelo engenheiro e químico o alemão Fritz Heusler, temos o início de estudos de uma nova classe de compostos. Entre as características interessantes observadas, uma delas se refere ao fato de que apesar destes compostos serem formados por elementos paramagnéticos e diamagnéticos, eles se tornam ferromagnéticas devido as suas ligações químicas.

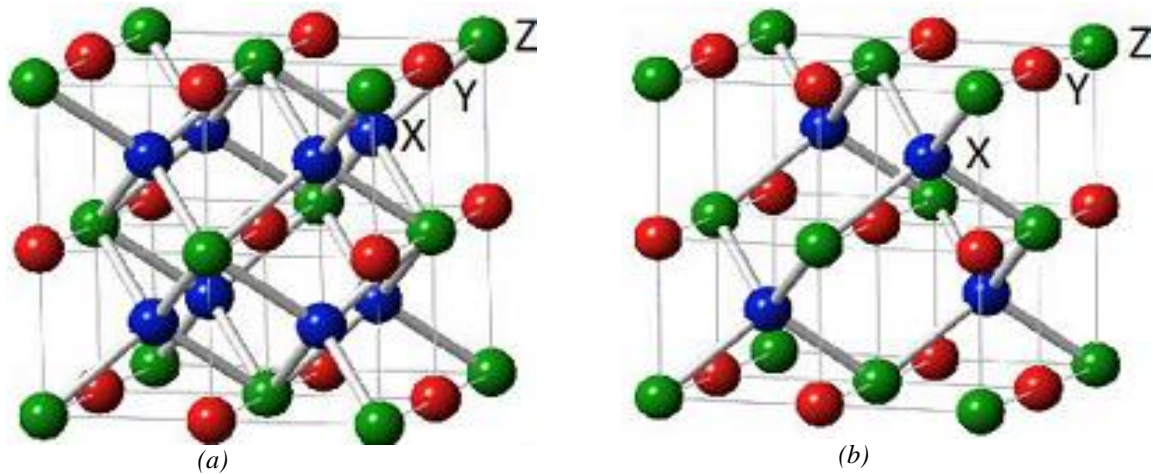


Figura 2.2 Representação das estruturas cristalinas (a) Heusler completa, $L2_1 - X_2YZ$ e (b) Semi Heusler, $C1_b - XYZ$ [2.6].

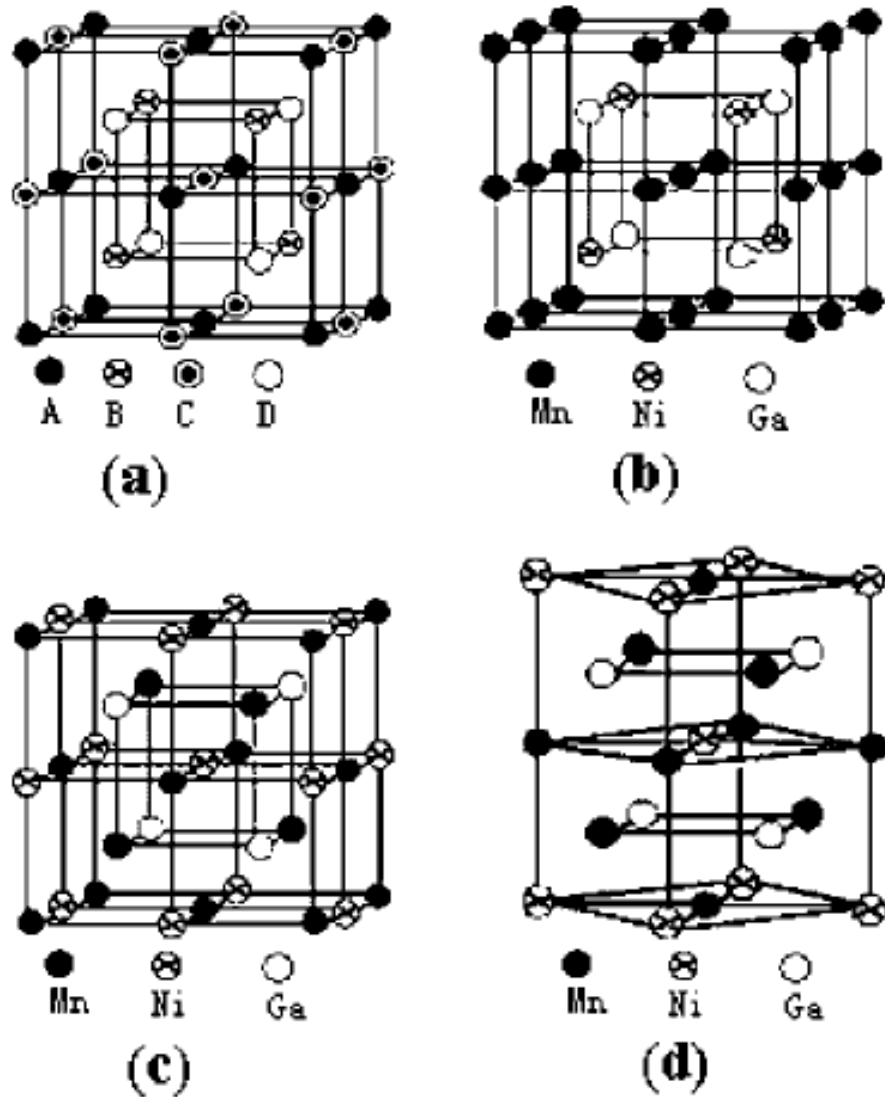


Figura 2.3 (a) A estrutura generalizada de ligas Heusler ilustrada como quatro subredes fcc que se interpenetram A, B, C e D. (b) Célula unitária Mn_2NiGa com estrutura cúbica (regular ou $L2_1$) $MnNiMnGa$ e (c) estrutura (inversa ou X_a) $MnMnNiGa$. (d) Célula unitária de Mn_2NiGa com estrutura tetragonal $MnMnNiGa$ na direção (110) [2.8].

Considerando uma liga composta por Mn-Ni-Ga podem-se obter diferentes apresentações de uma liga Heusler X_2YZ baseada na localização de cada elemento na estrutura cristalina, como podemos ver na figura 2.3 [2.8] e que expande a visualização da estrutura cristalina apresentada na figura 2.2. A estrutura $L2_1$ é altamente ordenada, com 16 átomos em uma célula unitária onde subredes fcc se interpenetram da forma mostrada na Figura 2.3.

Cabe salientar que as ligas não estequiométricas com desordem química podem adotar a estrutura $L2_1$ regular (figura 2.3 (b)) ou estrutura $L2_1$ inversa (figura 2.3 (c), com sítios A e C ocupados por Mn e Ni), bem como, outras estruturas derivadas, como a tetragonal, mostrada na figura 2.3 (d).

2.3 TRANSFORMAÇÃO ESTRUTURAL DA LIGA

A transformação estrutural reversível de uma amostra com característica ferromagnética, que muda seu formato entre dois estados (martensita para austenita, ou no sentido inverso) pode ser realizada por processos termomecânicos ou pela aplicação de um campo magnético [2.9]. Valores de efeito de memória de forma altos (acima de 10%), que decorrem da transformação estrutural, são encontrados em monocristais de ligas ternárias Heusler de Ni-Mn-Ga. O efeito de memória de forma observado em uma liga Heusler tem origem na transição de fase termolástica estrutural envolvendo uma transformação da fase austenítica para a fase martensítica. Materiais estequiométricos policristalinos (com ou sem ordem química) exibem valores menores, mas que podem ser aumentados até 2 – 9% alterando-se propriedades da amostra, tais como níveis de porosidade, ordenamento químico e composição da amostra [2.9].

Como dito anteriormente a transformação estrutural pode ser realizada por processos termomecânicos ou pela aplicação de um campo magnético. Quando falamos de um material magnetostrictivo tratamos de uma deformação imposta por um campo magnético. Este fenômeno decorre de rotações dos domínios magnéticos deste material, que ao se orientarem com o campo imposto produzem uma deformação ao material. Quando o campo magnético é ampliado, mais domínios magnéticos se orientam forma que as magnetizações dos diferentes domínios magnéticos se tornam paralelas com o campo magnético. Isso persiste até a magnetização de saturação (M_s) ser alcançada. A alteração da dimensão da célula unitária

para este caso está representada esquematicamente na Figura 2.4 (a) [2.10].

Na Figura 2.4(a) é ilustrada a deformação de um material meramente magnetostrictivo sob a ação de um campo magnético externo. Nas Figuras 2.4(b) e 2.4(c) são respectivamente ilustradas reorientações reversíveis de uma célula unitária ou domínio martensítico em um material com efeito de memória de forma convencional, através da ação de uma tensão mecânica de cisalhamento aplicada, e com efeito de memória de forma ferromagnético, sob a ação de um campo magnético externo. Nesse último caso, a direção de magnetização fácil é assumida como sendo paralela ao lado maior da célula unitária. A presença de anisotropia magnética é uma condição necessária para a manifestação do efeito de memória de forma magnética.

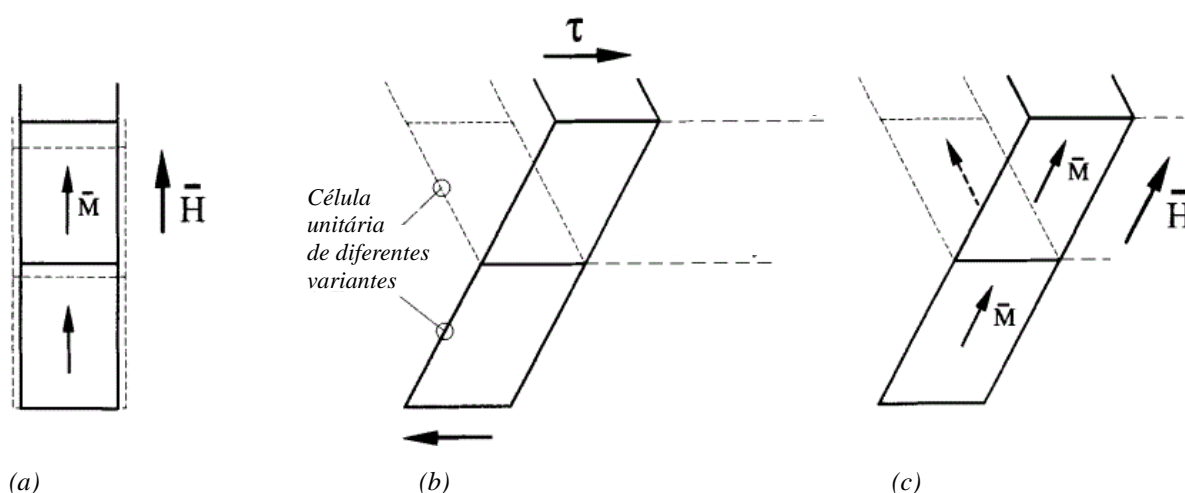


Figura 2.4 Representações esquemáticas de mudanças de forma em materiais devido a: (a) distorção tetragonal magnetostrictiva devida à magnetização por um campo magnético externo aplicado, (b) reorientação reversível de um domínio martensítico num material com memória de forma convencional, previamente orientado ao longo de um plano de macla sob a ação de uma tensão de cisalhamento mecânica τ e (c) reorientação reversível de um domínio martensítico num material com memória de forma ferromagnético previamente orientado num plano de macla pela ação de um campo magnético externo aplicado [2.10].

Com relação a transição de fases pela qual passa o material de estudo, temos em temperaturas mais altas a fase austenítica, com simetria cúbica e em temperatura comparativamente mais baixas temos a fase martensita que exibe mais baixa simetria com estrutura tetragonal. Essa passagem da fase austenítica para a martensítica, ou no sentido inverso acontece sem o processo de difusão, ela ocorre através de deslocamentos dos elementos que compõem o material, ocasionando a alteração da estrutura cristalina do mesmo; essa mudança pode ser atribuída ao cisalhamento e à distorção da rede cristalina da célula unitária [2.4].

Na Figura 2.5 são mostradas representações das estruturas cristalinas quimicamente ordenadas da liga Mn_2NiGa . Na Figura 2.5 (a) temos a estrutura austenita e na (b) a martensita, com os seguintes valores de parâmetro de rede para cada estrutura: austenítica ($a = 0.59$ nm), martensítica ($a = 0.55$ nm e $c = 0,66-0,69$ nm, com razão $c/a = 1,18-1,25$) [2.11].

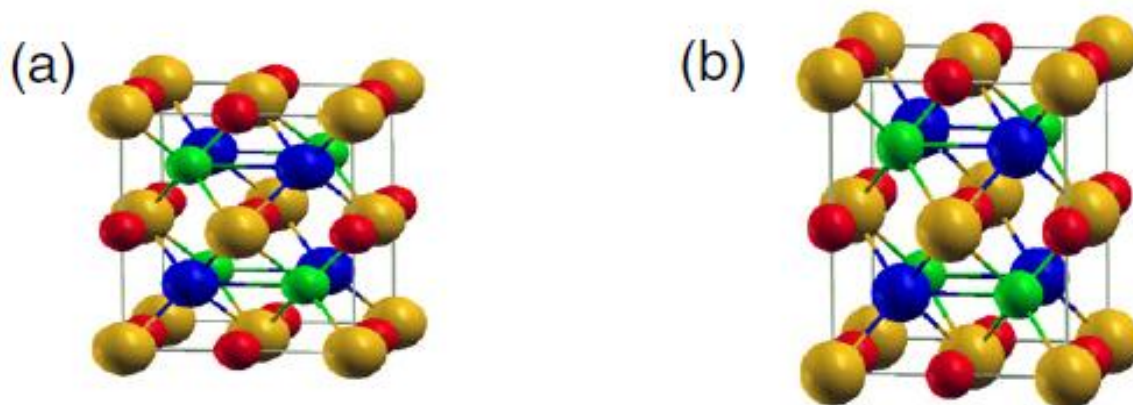


Figura 2.5 Estruturas cristalinas de ligas Mn_2NiGa (a) na fase austenítica e (b) martensítica. As esferas azul, verde, vermelho e amarelo representam respectivamente Ni, Mn_I , Mn_{II} e Ga [2.11].

De acordo com nossas análises que serão apresentadas no decorrer deste texto, os filmes finos das ligas ternárias estudadas nesse doutorado possuem composição e estrutura cristalina semelhante à mostrada na Figura 2.5.

2.4 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA LIGA $MnNiGa$

Neste tópico discorreremos sobre as características estruturais da liga estudada apresentando resultados da literatura de análises realizadas usando a técnica de difração de raios X. Estes resultados, juntamente com outras referências citadas, oportunamente, no decorrer do texto foram de grande importância na análise dos resultados experimentais obtidos neste trabalho.

Na Figura 2.6 temos um difratograma de raios X para a liga $Mn_{53}Ni_{25}Ga_{22}$ que foi realizado à temperaturas ambiente, com um tubo de raios X de cobre com comprimento de onda característico de $\lambda = 1,5406$ Å para a radiação K_α do Cu. A amostra foi recozida em 1173 K por 12 h. Neste difratograma são observadas reflexões martensíticas indexadas a diversos planos, especificamente a reflexão martensítica M 022, que ocorre na faixa angular de 40° a 45° e que foi observada nos filmes crescidos nesse trabalho. A estrutura martensítica

da liga estudada nesta referência [2.12] é determinada pela estrutura tetragonal com parâmetros de rede de valores $a = b = 0,5523$ nm e $c = 0,6737$ nm [2.12] bem próxima ao encontrado para as reflexões martensíticas M3 e M6 obtidas do material crescido neste trabalho de doutorado e que serão apresentadas posteriormente.

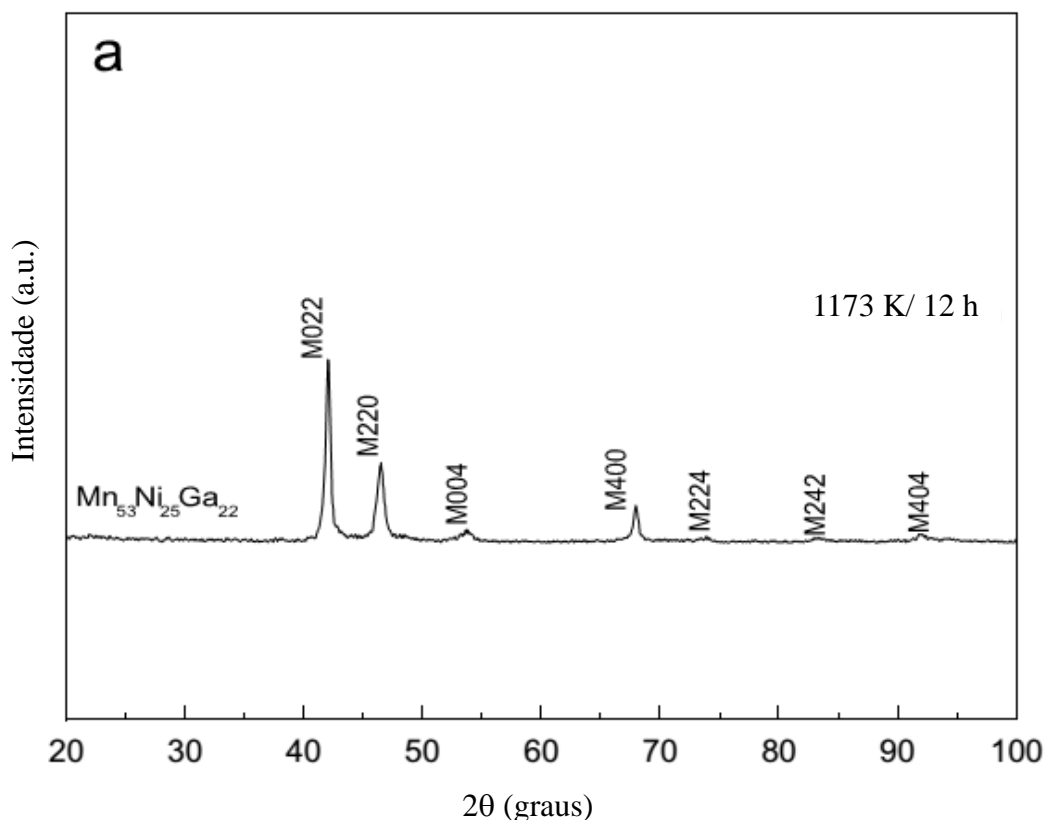


Figura 2.6 Difratoograma de raios X, realizado em temperatura ambiente, para a liga $Mn_{53}Ni_{25}Ga_{22}$ recozida em 1173 K por 12 h, com um tubo de raios X de cobre com comprimento de onda característico de $\lambda = 1,5406$ Å para a radiação K_{α} do Cu [2.12].

Já na figura 2.7 temos um difratograma de raios X referente a uma amostra com proporção 2:1:1 (Mn_2NiGa) diferentemente do difratograma mostrado na figura 2.6. Este difratograma foi realizado nas temperaturas de 200 K e 300 K, com comprimento de onda característico de $\lambda = 1,5406$ Å para a radiação K_{α} do Cu. Em 300 K, temos a indicação de uma estrutura cúbica com parâmetros de rede $a = b = c = 5,9072$ Å ortogonais entre si com ângulos relativos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, que indica uma liga Heusler de Mn_2NiGa . Dos dados experimentais obtidos por Liu *et al* [2.13] temos que a fase cúbica inicial, em 300 K, passa para uma fase martensítica tetragonal, em 200 K, com os parâmetros de rede $a = b = 5,5272$ Å, $c = 6,7044$ Å.

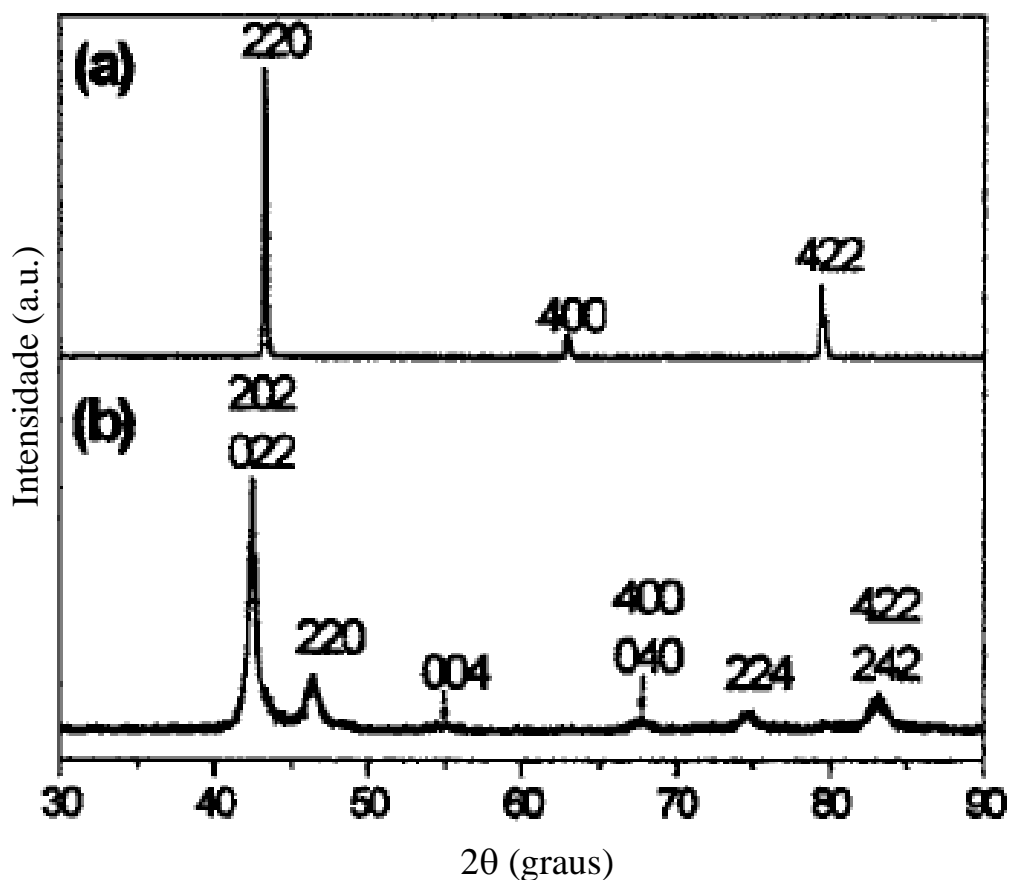


Figura 2.7 Padrão de XRD de uma amostra massiva de Mn_2NiGa medida em 300 K (a) e 200 K (b). Extraído da Ref. [2.13].

Na figura 2.8 temos outro exemplo de um difratograma de raios X de uma amostra massiva de Mn_2NiGa retirado da literatura, nele são identificadas estruturas cristalinas possíveis de serem encontradas para essa liga. Todos esses difratogramas de raios X foram medidos à temperatura ambiente, com comprimento de onda característico de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ para a radiação K_α do Cu e mostram a possível coexistência de fases austenítica (A) e martensítica (M) de amostras submetidas a diferentes tipos de tratamentos térmicos com estequiometria similar as produzidas nesse trabalho.

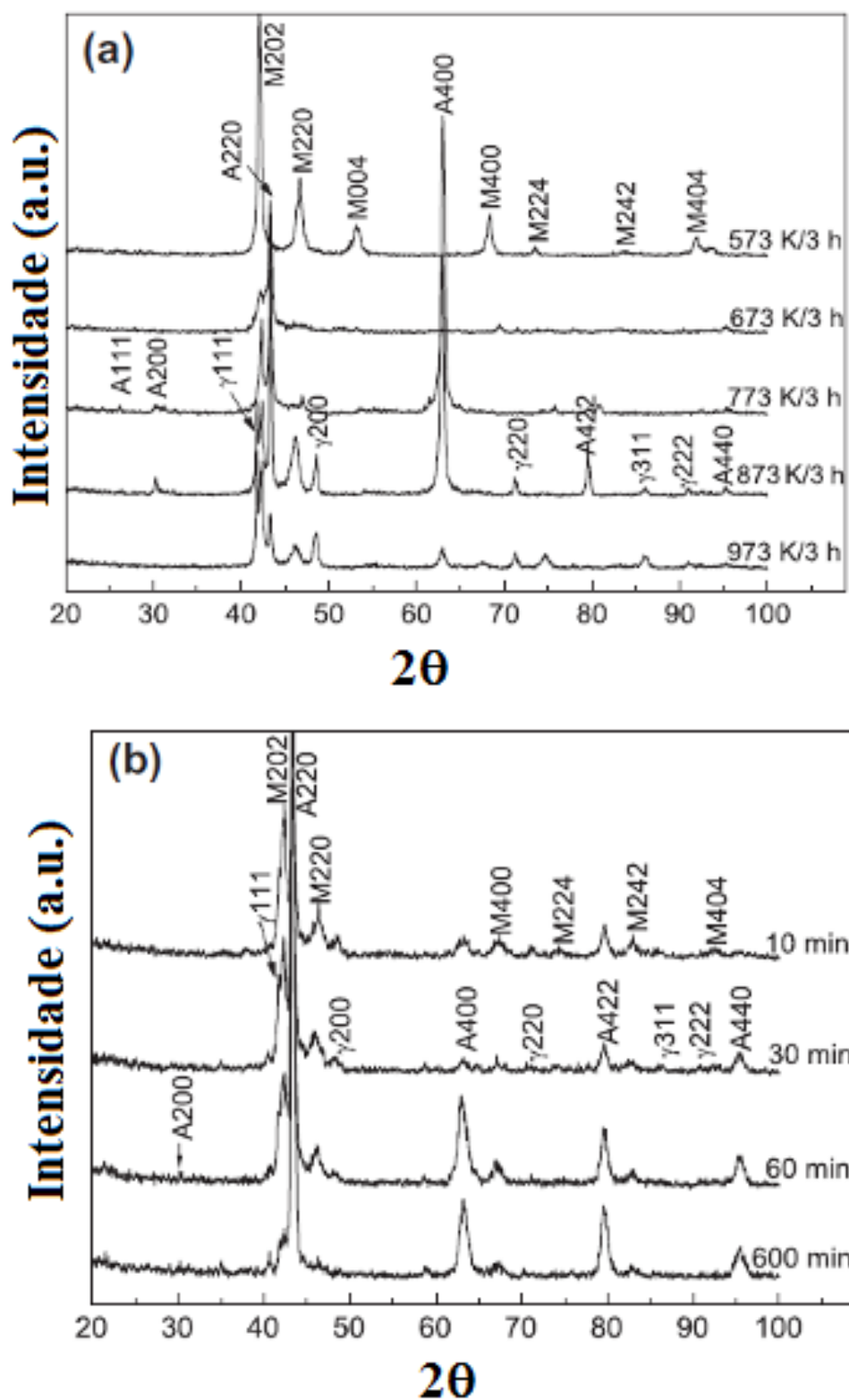


Figura 2.8 Padrões de XRD medidos à temperatura ambiente para ligas $\text{Mn}_{53}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_{22}$ obtidas mediante tratamentos térmicos por 3 h em diferentes temperaturas (a) 573-973 K/3 h e (b) mediante tratamento térmico a 773 K por intervalos de tempo entre 10-600 min [2.14].

Na figura 2.8(a) as reflexões das estruturas martensíticas desaparecem nas temperaturas de 673 K e 773 K, com exceção das reflexões referentes aos planos M(202) e

M(220), que são visíveis em todas as temperaturas [2.14]. A permanência das reflexões martensíticas em temperaturas mais elevadas, quando isto não seria o esperado pois esta é uma estrutura cristalina própria de temperaturas mais baixas, pode ser relacionada ao fato da transformação para a fase austenítica ainda não ter ocorrido de forma completa, devido à sua ampla temperatura histerética. Ao analisarmos os difratogramas em temperaturas superiores a 773 K novas reflexões que ocorrem podem ser indexadas à austenita cúbica e cúbica de face centrada (fcc), fase γ . Ao passarmos para temperaturas superiores as reflexões austeníticas tornam-se preponderantes e mostram uma forte preferência nas direções A(220) e A(400). Na figura 2.8(b) temos outro grupo de difratogramas para amostras que foram tratadas termicamente à 773 K por tempos de 10 a 600 min, identificamos nesse grupo a reflexão para martensita tetragonal, a austenita cúbica e fases γ [2.14]. Essa permanência de reflexões em uma determinada fase, austenítica ou martensítica em temperaturas fora da faixa que seria a esperada também foi observada nos materiais analisados nesse trabalho. Outra questão relevante nos difratogramas apresentados na figura 2.8 é o caráter policristalino dos materiais pelo razoável número de reflexões de vários planos apresentados em algumas temperaturas, voltaremos a esse fato, mostrando que no caso de nossas amostras esse comportamento não é preponderante, pois estas possuem caráter altamente texturizado.

2.5 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA LIGA Mn-Ni-Ga

Apresentaremos agora resultados da literatura que servirão como base na análise dos dados experimentais obtidos neste trabalho. Serão mostradas medidas de caracterização magnética, medidas de magnetização versus campo magnético aplicado, de materiais com composição muito próxima aos estudados neste trabalho. Entretanto, são resultados, em sua grande maioria, de materiais massivos e não de filmes finos como é o caso do material estudado neste trabalho. Iniciamos com a apresentação das curvas de magnetização da figura 2.10(a) e 2.10(b), onde podemos observar a magnetização de saturação de uma liga $\text{Mn}_{53}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_{22}$ com os valores de 19.5 emu/g e 18 emu/g para duas temperaturas de tratamento térmico. Nestes gráficos a diminuição da magnetização de saturação com a temperatura de tratamento térmico reflete a formação de precipitados de $(\text{Mn,Ni})_4$ no material com a redução quantitativa de Mn na matriz da amostra, concomitante com o excesso de átomos de Mn com

acoplamento antiferromagnético com átomos de Mn vizinhos.

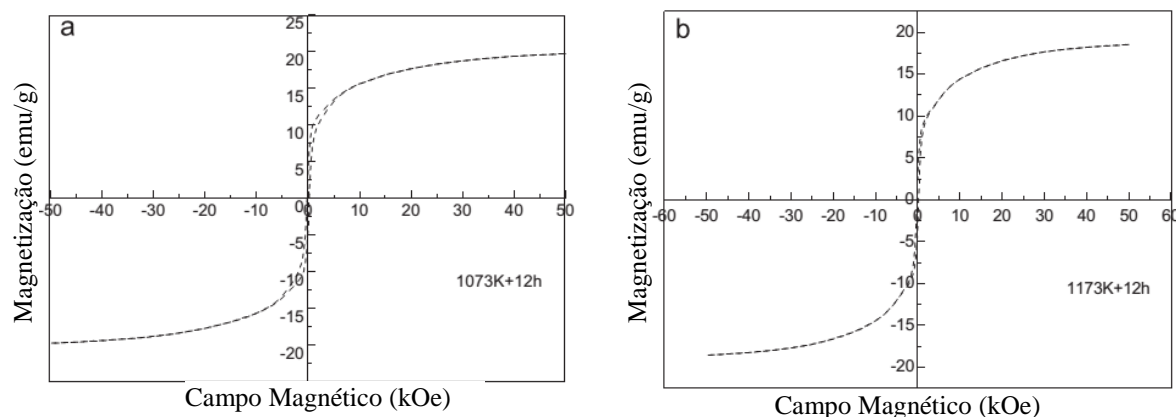


Figura 2.9 Ciclos de histerese medidos à temperatura ambiente para ligas $Mn_{53}Ni_{25}Ga_{22}$ submetidas a tratamentos térmicos com duração de 12 horas nas temperaturas (a) 1073 K e (b) 1173 K [2.12].

Outra questão relevante que será apresentada nos resultados experimentais deste trabalho é a assimetria nos valores de campo coercivo (H_C) das curvas de magnetização versus campo magnético medidas. Sendo assim, é relevante trazermos a este texto resultados da literatura que enfoquem este efeito, conhecido como efeito de *exchange bias* (EB). Descoberto em 1956 por Meiklejohn e Bean, o efeito de *exchange bias* [2.18] trata-se de uma anisotropia que comumente é verificada em materiais ferromagnéticos em contato direto com materiais antiferromagnéticos através de uma interface. Observado através de um deslocamento do laço de histerese ao longo do eixo do campo magnético e que ocorre quando o material é resfriado, sob influência de uma campo magnético, em temperaturas abaixo da temperatura de Néel da camada antiferromagnética [2.19]. A origem de tal deslocamento é normalmente atribuída à anisotropia de troca unidirecional que é induzida na camada ferromagnética (FM) e na interface ferromagnética/ antiferromagnética (FM/AFM). Em ligas Heusler, ricas em Mn, o fenômeno de *exchange bias* é observado em baixas temperaturas onde a interação de troca Mn-Mn com as subredes regulares de Mn é ferromagnética (FM), enquanto os átomos de Mn em excesso, que compõe o material, se localizam no sítio Y (X_2YZ da fórmula geral da liga Heusler) e tem acoplamento antiferromagnético com os átomos de Mn sobre sítios regulares [2.19].

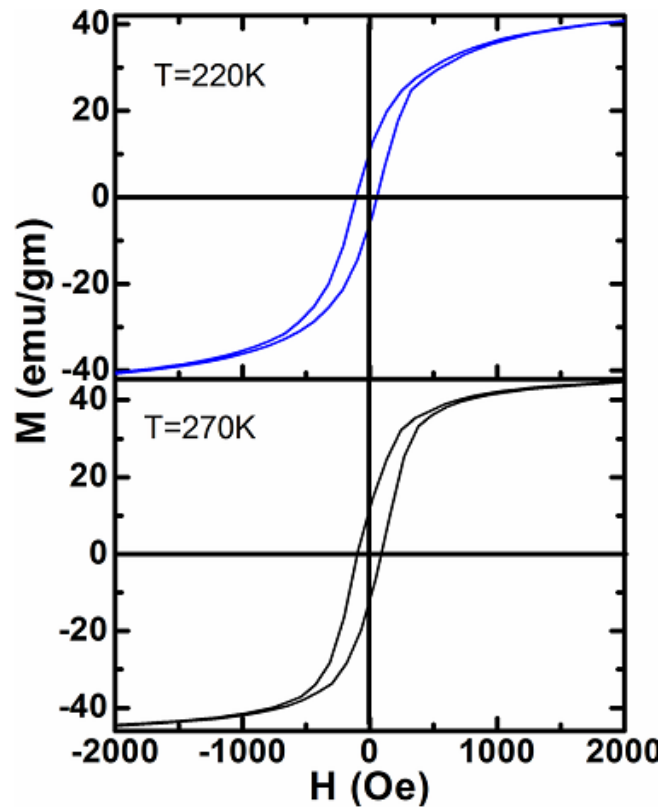


Figura 2.10 Laços de histerese medidos em diferentes temperaturas. Medidas foram realizadas durante um aquecimento após resfriamento por campo abaixo da faixa de 77 K em $H = 3$ kOe [2.20].

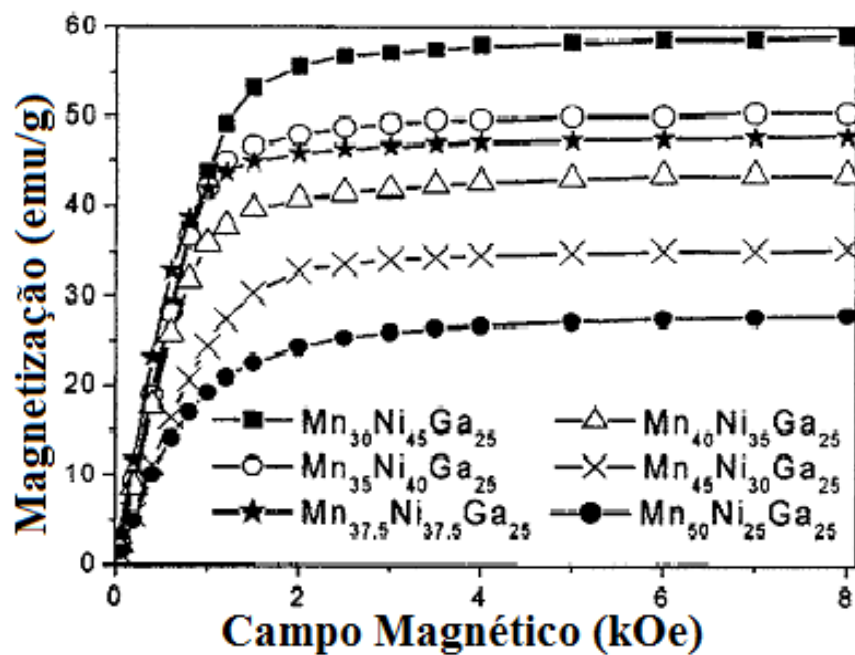


Figura 2.11 Magnetização como uma função do campo magnético para amostras massivas de ligas $Mn_{25+x}Ni_{50-x}Ga_{25}$ ($x = 5, 10, 12.5, 15, 20, 25$) em 300 K [2.13].

Na figura 2.11 temos como observar este efeito de deslocamento de histerese. No ciclo de histerese medido em 270 K observam-se valores de campo coercivos (H_C) de -95 Oe e 93 Oe para valores de H_C à esquerda e direita respectivamente. Já no ciclo medido em 220 K temos para os valores de campos coercivos à esquerda e direita, respectivamente os valores de -110 Oe e 52 Oe. Essa diferença, nos valores de H_C se deve ao efeito de *exchange bias*. Sendo uma das características do efeito a presença de interface entre um material ferromagnético e um antiferromagnético, o deslocamento observado nesta medida sugere a existência de duas fases nesse material [2.20].

Na Figura 2.12 temos a relação da composição da liga com as propriedades magnéticas. Percebemos na figura a magnetização de várias amostras com a composição $Mn_{25+x}Ni_{50-x}Ga_{25}$ em 300 K, e o que se observa é a diminuição da magnetização de saturação com o aumento no valor de Mn. Claramente, M_s diminui de 58 para 29 emu/g quando x aumenta de 5 para 25. Enkovaara et al. [2.21] sugerem que a adição de Mn favorece o alinhamento antiferro com os átomos de Mn vizinhos e como consequência a diminuição do valor de magnetização de saturação. Neste trabalho observamos a diminuição da magnetização de saturação com o aumento da proporção de manganês na liga.

2.6 ESTRUTURA ELETRÔNICA DE LIGAS MnNiGa

As propriedades magnéticas de uma liga Heusler são determinadas por sua estrutura eletrônica e dependem fortemente da distância entre os átomos de Mn. Por exemplo, as distâncias entre os átomos de Mn diferem nas ligas MnNiMnGa (2.9536 Å) e MnMnNiGa (2.5579 Å) o que implica em propriedades magnéticas significativamente diferentes nestes dois tipos de estruturas. As densidades de estados total (DOS - *Density of States*) para o MnMnNiGa usando uma constante de rede $a = 5,9072$ é mostrada na Figura 2.13 (a). Para o estado majoritário de spin, a DOS é muito baixa, próxima do nível de Fermi e somente Mn nos sítios A [Mn(A)] tem uma ligeira contribuição. Para o estado de spin minoritário, a DOS do Ni e Mn(A) dominam próximo do nível de Fermi. As bandas 3d para o Mn nos sítios B [Mn(B)] têm um pico acima do nível de Fermi nos estados spin-down. Uma grande divisão entre *spin up* e *down* na DOS sugere uma forte interação de troca. Para os átomos Mn(A), os estados de *spin-down* são principalmente situados abaixo do nível de Fermi, enquanto as bandas de *spin-up* mostram um máximo acima do nível

de Fermi. Os *spins up* e *down* das bandas *d* do Ni são igualmente preenchidos com contribuição praticamente desprezível para o momento total [2.22].

Acredita-se que o magnetismo, especialmente em ligas 3d é predominantemente determinado pela vizinhança imediata ao redor dos átomos potencialmente magnéticos. Deve-se considerar quatro aspectos de ordem de curto alcance para entender o magnetismo: o número, tipo, distância, e simetria dos vizinhos próximos em torno de um dado sítio. Para descrever o ordenamento magnético de ligas Heusler, três tipos de interações são normalmente consideradas: (1) *superexchange* através de elétrons *sp* dos átomos Ga; (2) interações *s-d_{Mn}* entre os elétrons de condução e os elétrons localizados *d_{Mn}* através do tipo de *exchange* Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY); e (3) interação *d-d*.

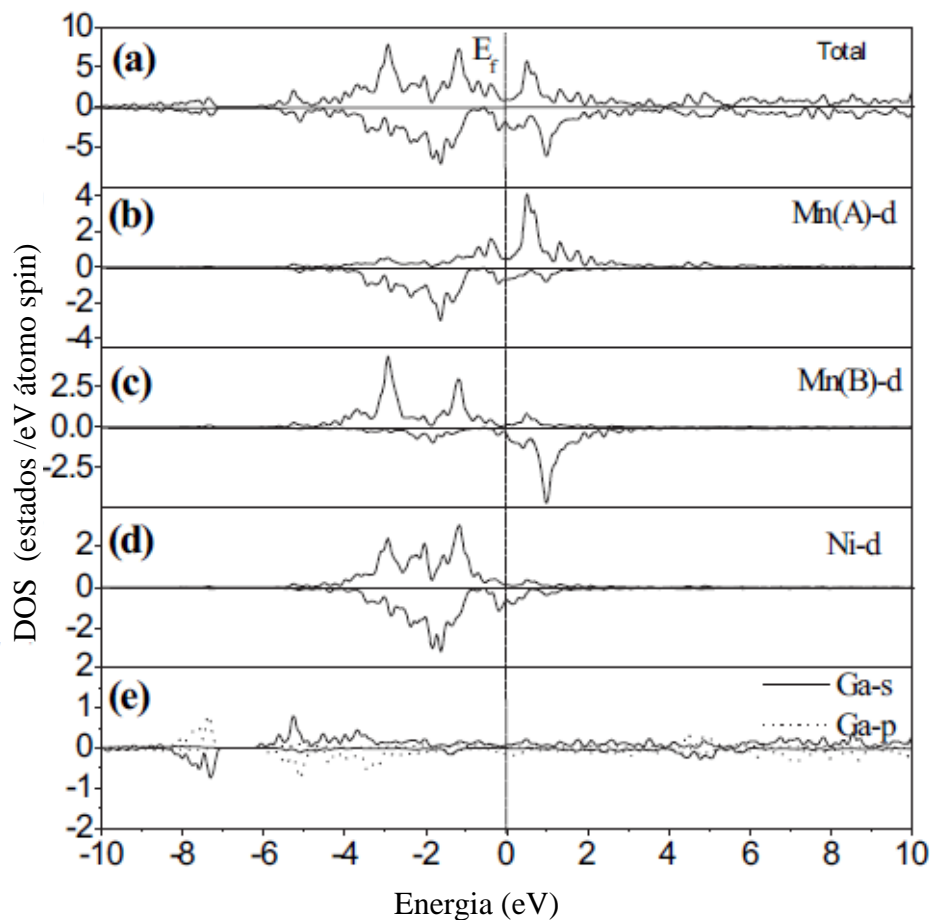


Figura 2.12 Gráficos de DOS para uma estrutura cúbica (austenítica) $MnMnNiGa$. (a) A DOS total e parcial do Mn_2NiGa dos (b) componentes *d* dos átomos Mn(A), (c) componentes *d* dos átomos Mn(B), (d) componentes *d* dos átomos de Ni, (e) componentes *s* e *p* dos átomos de Ga [2.22].

Comparando as Figuras 2.13 e 2.14, nos gráficos de DOS temos que as bandas 3d Mn

são muito mais localizadas em energia para a austenita do que para a martensita, o que indica a importante influência da simetria cristalina. Consequentemente, a interação de *exchange* intra-atômica dos átomos de Mn é alterada especialmente para os átomos de Mn(B), cujos momentos são suprimidos a zero. Para os átomos de Mn(A), o alinhamento foi induzido através da interação de troca [2.22].

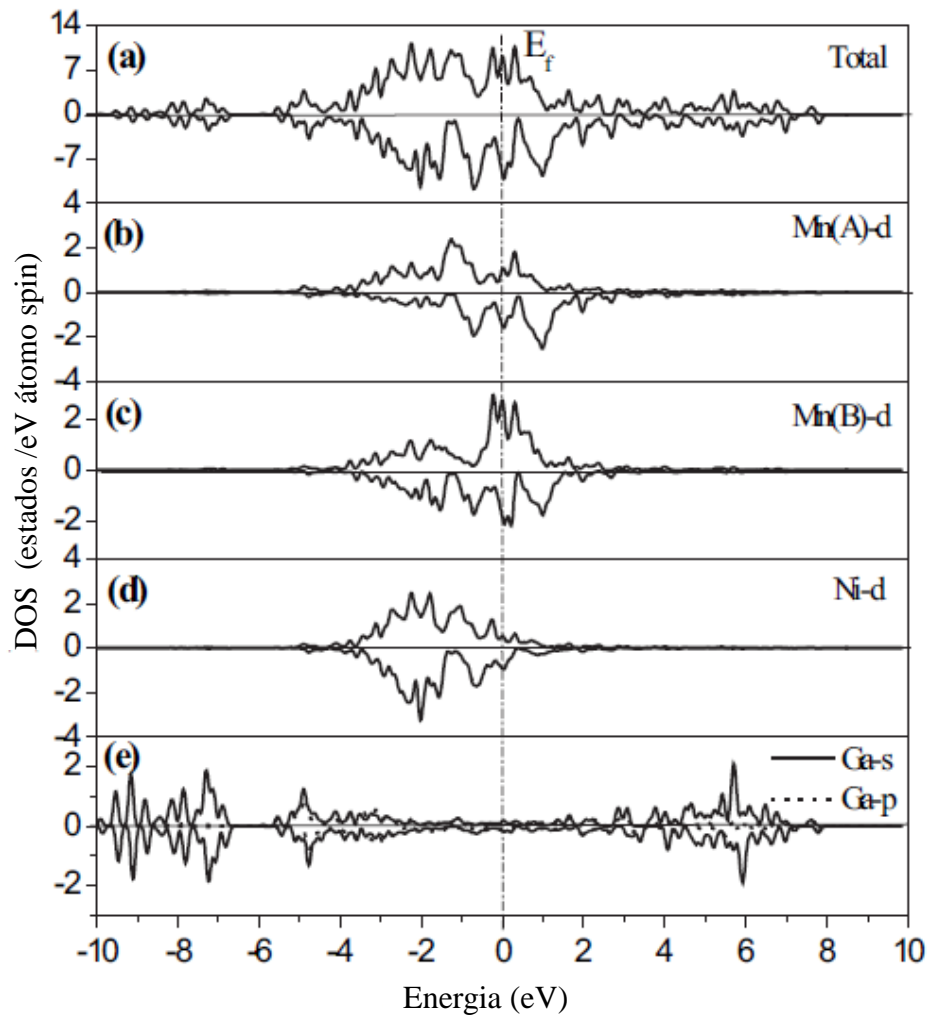


Figura 2.13 Gráficos de DOS para o MnMnNiGa tetragonal. (a) A DOS total do Mn_2NiGa e a DOS parcial dos (b) componentes d dos átomos de Mn(A), (c) componentes d dos átomos Mn (B), (d) componentes d dos átomos de Ni, (e) componentes s e p dos átomos de Ga [2.22].

A Figura 2.15 reúne o arcabouço teórico atualmente conhecido e aplicado para descrever e correlacionar as propriedades estruturais e magnéticas de ligas Heusler da forma Mn_2YGa , incluindo o Mn_2NiGa [2.23]. Resultados experimentais corroboram as previsões teóricas, mas vários resultados experimentais divergentes quanto aos valores dos parâmetros de rede e momentos magnéticos que não iremos pormenorizar aqui. Deixaremos isso para a

seção de discussão dos nossos resultados experimentais.

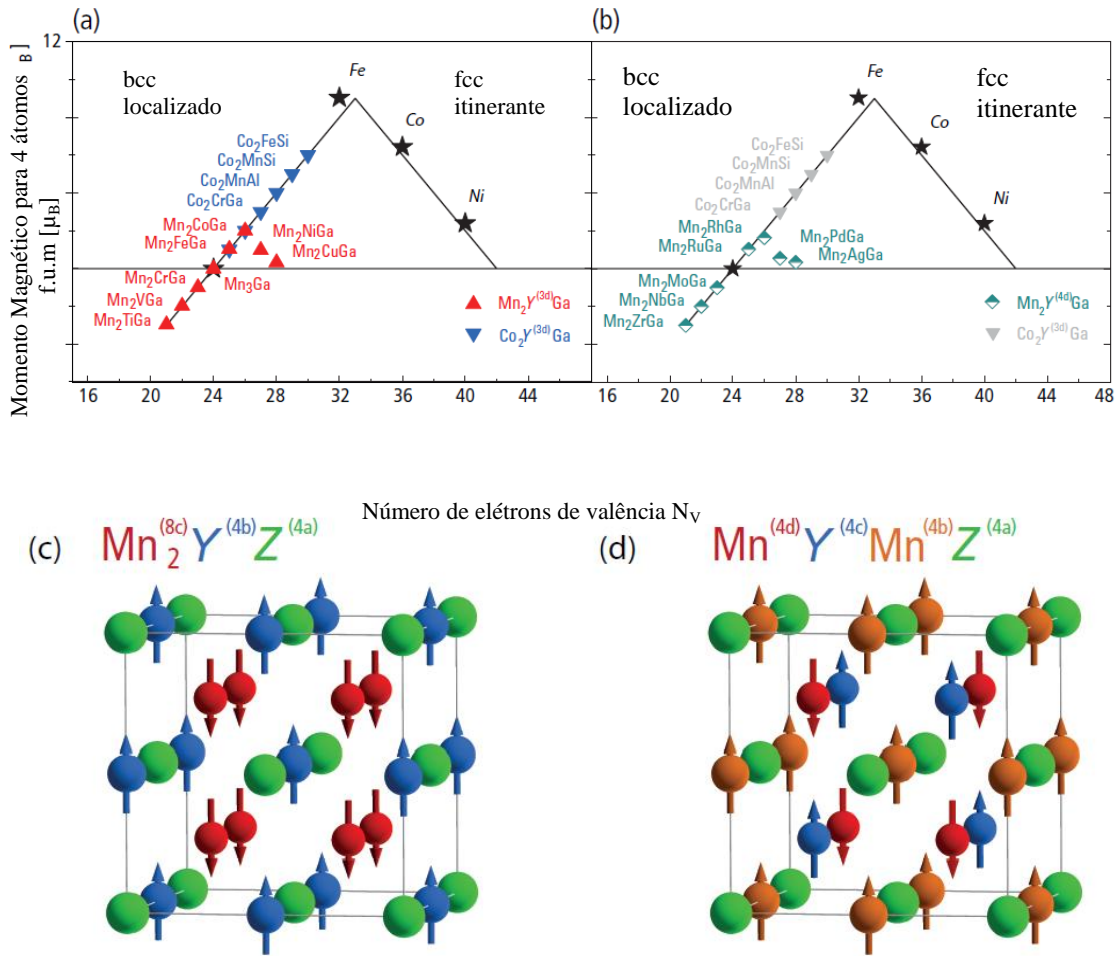


Figura 2.14 Previsões teóricas da curva de Slater-Pauling para o momento magnético por fórmula unitária para algumas ligas Heusler da forma Mn_2YGa com estrutura $L2_1$ regular (a) e inversa (b) em função do número de elétrons de valência N_V de caráter 3d. Ordenamento dos momentos magnéticos atômicos previstos teoricamente para ligas Mn_2YGa com estrutura $L2_1$ regular (c) e inversa (d). Para Mn_2NiGa temos $N_V = 27$ com parâmetro de rede $a = 5,85 \text{ \AA}$, razão $c/a \sim 1,25$ e uma polarização de spin no nível de Fermi $P = 35 \%$ [2.23,2.24].

O conjunto selecionado de resultados experimentais obtidos da literatura relativos às ligas Mn-Ni-Ga com estequiometria ao redor de 2:1:1 mostrados acima visam: (i) apresentar o estado da arte de modo compreensível a leitores que não atuam na área de pesquisa, (ii) enfatizar o caráter inovador deste estudo já que é pequena a literatura existente que, majoritariamente, é sobre amostras massivas e (iii) introduzir alguns dos aspectos mais interessantes do ponto de vista científico e tecnológico envolvidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [2.1] SHARMA, J.; SURESH, K. G. *Martensitic transition, magnetic, magnetocaloric and exchange bias properties of Fe-substituted Mn–Ni–Sn Heusler alloys*. Solid State Communications, vol. 248, p. 1–5, 2016.
- [2.2] BACHAGA T.; REKIK, H.; KRIFA, M.; SUÑOL, J. J.; KHITOUNI, M. *Investigation of the enthalpy/entropy variation and structure of Ni-Mn-Sn (Co, In) melt spun alloys*. J Therm Anal Calorim vol. 126, p.1463, 2016.
- [2.3] DU, Z. W.; HAN, X. L.; LI, T.; LIU, E. K.; MA, X. D.; WU, G. H. *Microstructures and phase transformations in as-aged Mn_{2.04}NiGa Heusler alloy*. Journal of Alloys and Compounds, vol. 657, p.443, 2016.
- [2.4] D’SOUZA, S. W.; CHAKRABARTI, A.; BARMAN, S. R. *Magnetic Interactions and electronic of Ni-Mn-In*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. 208, p. 33, 2016.
- [2.5] FELSER, C.; FECHER, G. H.; BALKE, B. *Spintronics: A challenge for materials science and solid-state chemistry*. Angew. Chem. Int. Ed., vol. 46 p. 668-699, 2007.
- [2.6] PALMSTROM, C. J. *Heusler compounds and spintronics*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, vol. 62, p.371, 2016.
- [2.7] MING, Y.; HASIER, J.; NASH, P. *A review of phase equilibria in Heusler alloy systems containing Fe, Co or Ni*. J Mater Sci, vol.51, p.50–70, 2016.
- [2.8] GRAF, T.; FELSER, C.; PARKIN, S. S. P. *Simple rules for the understanding of Heusler compounds*. Progress in Solid State Chemistry, vol. 39, p.1-50, 2011.
- [2.9] ZHUKOV, A.; RODIONOVA, V.; ILYN, M.; ALIEV, A. M.; VARGA R.; MICHALIK, S.; ARONIN, A.; ABROSIMOVA, G.; KISELEV, A.; IPATOV, M.; ZHUKOVA, V. *Magnetic properties and magnetocaloric effect in Heusler-type glass-coated NiMnGa microwires*. Journal of Alloys and Compounds, vol. 575, p.73-79, 2013.
- [2.10] ULLAKKO, K.. *Magnetically Controlled Shape Memory Alloys: A New Class of Actuator Materials*. Journal of Materials Engineering and Performance, vol. 5, p. 405, 1996.

- [2.11] BARMAN, S. R.; BANIK, S.; SHUKLA, A. K.; KAMAL, C.; CHAKRABARTI, A. *Martensitic transition, ferrimagnetism and Fermi surface nesting in Mn_2NiGa* . EPL, vol.80, p.57002, 2007.
- [2.12] DONG, G. F. E. GAO, Z. Y. *Effect of heat treatment on the crystal structure, martensitic transformation and magnetic properties of $Mn_{53}Ni_{25}Ga_{22}$ ferromagnetic shape memory alloy*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 399, p.185, 2016.
- [2.13] LIU, G. D.; CHEN, J. L.; LIU, Z. H.; DAI, X. F.; WU, G. H. et al. *Martensitic transformation and shape memory in a ferromagnetic shape memory alloy: Mn_2NiGa* . Appl.Phys.Lett. vol. 87, p. 262504, 2005.
- [2.14] CAI, W.; ZHANG J.; GAO, Z. Y.; SUI, J. H.; DONG, G. F. *Effect of aging on martensitic transformation, microstructures and mechanical properties in off-stoichiometric Mn-Ni-Ga alloys*. Acta Materialia, v.59, p.2358, 2011.
- [2.15] COLOMBI, P. et al. *Reproducibility in X-ray reflectometry: results from the first world-wide round-robin experiment*. Journal of Applied Crystallography, vol.41, p.143, 2008.
- [2.16] BOWEN, D. K.; DESLATTES, R. D. *X-ray metrology by diffraction and reflectivity*. International Conference. Série de livros: AIP Conference Proceedings vol. 550, p. 570-579, 2001.
- [2.17] SOARES, T.P. *Amplificação da dureza de estruturas de multicamadas de filmes finos CrN/Si_3N_4* . Dissertação. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2012.
- [2.18] MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. *New Magnetic Anisotropy*. Physical Review, vol. 102, p.1413, 1956.
- [2.19] CHAPAI, R.; KHAN, M. *Magnetism and associated exchange bias in $Ni_{2-x}Co_xMn_{1.4}Ga_{0.6}$* . Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 403, p. 97, 2016.
- [2.20] SINGH, N.; BORGOHAIN, B.; SRIVASTAVA, A. K.; DHAR, A.; SINGH, H.K. *Magnetic nature of the austenite-martensite phase transition and spin glass behavior in nanostructured $Mn_2Ni_{1.6}Sn_{0.4}$ melt-spun ribbons*. Appl. Phys. A, vol 122, p.237, 2016.
- [2.21] ENKOVAARA, J.; AYUELA, A.; ZAYAK, A.T.; ENTEL, P.; NORDSTRÖM, L.; DUBE, M.; JALKANEN, J.; IMPOLA, J.; NIEMINEN, R.M. *Magnetically driven shape memory alloys*. Materials Science and Engineering A, vol. 378, p.52–60, 2004.

- [2.22] LIU, G. D.; DAI, X. F.; YU, S. Y.; ZHU, Z. Y.; CHEN, J. L.; WU, G. H. *Physical and electronic structure and magnetism of Mn_2NiGa : Experiment and density-functional theory calculations*. Physical Review B, vol.74, p.054435, 2006.
- [2.23] WOLLMANN, L.; CHADOV, S.; KÜBLER, J.; FELSER, C. *Magnetism in tetragonal manganese-rich Heusler compounds*. Physical Review B, vol. 92, p.064417, 2015.
- [2.24] arXiv: 1409.6532v1 ou <https://arxiv.org/abs/1409.6532> .

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo serão apresentados conceitos relevantes à técnica de fabricação do material estudado através da epitaxia por feixe molecular (MBE - *Molecular Beam Epitaxy*). E serão descritos, em seguida, fundamentos físicos básicos das técnicas de caracterização utilizadas na análise química, estrutural e magnética das ligas Mn-Ni-Ga.

3.1 EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR

A epitaxia por feixe molecular (MBE) corresponde a uma técnica de crescimento de filmes finos de semicondutores, metais ou isolantes sobre um substrato, como resultado da condensação de feixes de átomos ou moléculas direcionados e que são gerados a partir da evaporação de elementos em um ambiente de ultra alto vácuo (UHV – *Ultra High Vacuum*). A técnica teve seus estudos e implementação iniciados no final da década de 60, pelo pesquisador A.Y. Cho do laboratório Bell (*Bell Telephone Laboratories, New Jersey*) que estudava a interação de feixes de átomos e moléculas com superfícies sólidas [3.1].

A deposição por epitaxia por feixe molecular (MBE) ocorre através de reações termotivadas do feixe atômico ou molecular dos elementos constituintes com a superfície do substrato. O material tem sua composição relacionada ao fluxo de elementos que alcançam o substrato e que são evaporados das fontes de cada material que constituirá a liga [3.2, 3.3], a taxa de crescimento típica é baixa, da ordem de 1 $\mu\text{m/h}$ (1 monocamada/s), o que torna o controle de espessura preciso [3.1], a pressão durante o crescimento é da ordem de 10^{-10} mbar [3.3]. O crescimento das camadas ocorre buscando a manutenção do ordenamento de planos relativos à estrutura cristalina da superfície do substrato, ou seja, a camada de uma substância cresce sobre outra, de maneira que a estrutura crescida mantenha ordenamento similar ao do substrato que lhe deu base, este é o chamado crescimento por epitaxia.

No processo de deposição do material as células de efusão, onde se encontram os materiais que irão compor a liga estão em temperaturas diferentes dos substratos, com isso processos cinéticos ocorrem, promovendo a troca térmica entre o material evaporado da célula e o substrato. Estes processos cinéticos (adsorções física e química, dissociação de espécies

moleculares, migração etc.) ocorrem em uma velocidade que está diretamente relacionada às condições em que o crescimento ocorre (temperatura do substrato, fluxo de material incidente) e do tipo de sistema envolvido (tipo e orientação do substrato, relação do parâmetro de rede do substrato e do filme que será produzido, etc). Neste sentido a Figura 3.1 mostra de forma esquemática os principais processos físico-químicos que ocorrem na superfície de um substrato, em decorrência da interação deste com os feixes moleculares. São eles [3.2]:

- Átomos ou moléculas incidem de forma aleatória sobre o substrato;
- Adsorção de átomos ou moléculas que incidem na superfície do substrato;
- Migração sobre a superfície e possível evaporação das espécies envolvidas;
- Incorporação do material incidente na estrutura cristalina do substrato.

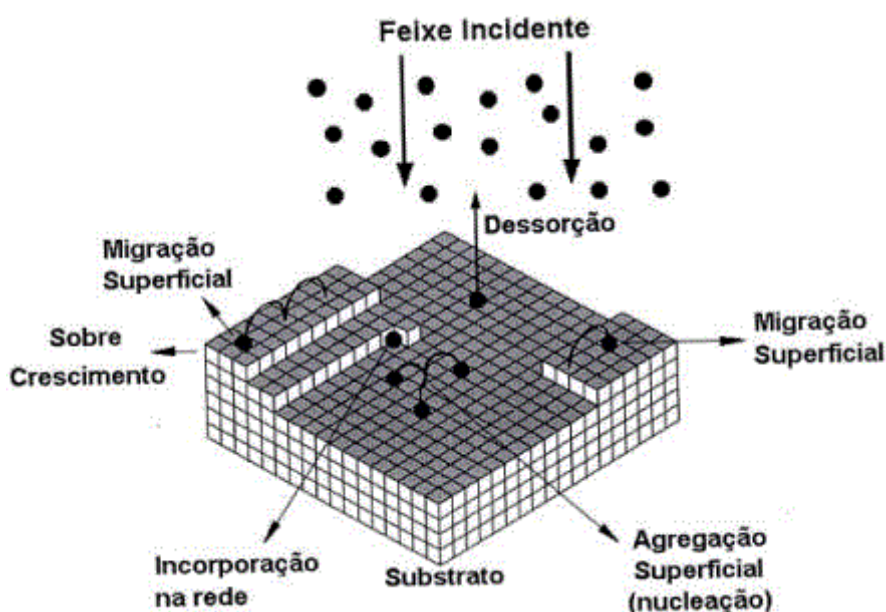


Figura 3.1 Ilustração dos principais processos que ocorrem na superfície do substrato durante o crescimento por MBE [3.2].

Os elementos que compõem o feixe incidente possuem uma temperatura determinada pela célula de evaporação (ou célula de efusão) e, no caso específico deste trabalho, encontram um substrato com uma temperatura muito menor. Dessa forma, estes átomos são incorporados ao substrato, por adsorção física ou química, ou reevaporados. Na adsorção física temos a partícula incidente sendo anexada ao substrato por forças tipo van der Waals sem alteração de identidade química. Na adsorção química temos a ligação química entre a liga e o substrato. Uma parte importante do processo, decorrente da diferença entre os parâmetros de rede do filme e do substrato e é a relaxação estrutural que ocorre durante o

crescimento [3.4].

A pressão de vapor de uma célula de evaporação pode ser descrita pela relação de Clausius-Clapeyron:

$$\log_{10} P = a - b/T \quad (3.1)$$

onde P é a pressão de vapor e T é a temperatura controlada da célula, com a e b sendo coeficientes que precisam ser determinados mediante uma calibração para cada câmara de crescimento de amostras. A rigor, temos um processo de sublimação de metais onde o calor de sublimação de cada material interfere no processo. Além disso, as células se encontram fixas a um painel criogênico com refrigeração a nitrogênio líquido, que determina interconexões (em inglês, *cross-talk*) entre as taxas de sublimação das células. As temperaturas das células de efusão foram escolhidas com base em uma calibração prévia das pressões de vapor das três células.

A técnica de produção de filmes por MBE apresenta diversas vantagens quando comparada a outras. O ambiente de ultra-alto vácuo utilizado atesta a não alteração dos feixes incidentes sobre o substrato e diminui as impurezas que eventualmente possam ser anexadas ao material durante o crescimento. A possibilidade de realizar o monitoramento *in situ* do material durante o processo, por técnicas de diagnóstico como a difração de elétrons de alta energia refletidos (RHEED), é outra característica importante deste tipo de análise. Outro aspecto relevante, é a sua versatilidade, pois apresenta uma variedade de elementos com propriedades diferentes que podem ser integrados através do crescimento, resultando em dispositivos com diversas aplicações [3.2,3.3,3.5].

A câmara utilizada para o crescimento do material é equipada com três células de evaporação tipo Knudsen com volume de 125 cm^3 cada uma, contendo os materiais envolvidos na produção da liga, ou seja, uma de Manganês (Mn), uma de Níquel (Ni) e outra de Gálio (Ga). O sistema utilizado no crescimento é mostrado nas fotos apresentadas na figura 3.2 (a) e (b), mostrando diferentes pontos de vista do equipamento, e na figura 3.2(c) temos uma representação simplificada, apenas da câmara de crescimento, vista de cima. O monitoramento da temperatura de cada célula é realizado através de um termopar que se encontra próximo à região do cadinho de nitreto de boro que contém as cargas dos respectivos materiais (células de efusão na figura 3.2(c)). Em cada crescimento, transfere-se para o braço manipulador um porta-amostras contendo dois substratos GaAs, um com orientação (111) e o outro com orientação (100), usando-se índio para realizar a fixação e

transferências de calor para o substrato.

O porta amostra é fixado a um suporte que possui um sensor térmico tipo termopar e um aquecedor de tântalo, ambos conectados a um controlador de temperatura tipo PID. A introdução das amostras para o interior do sistema de câmaras mostrado na Figura 3.2 ocorre através de uma câmara de carregamento de moly-block. O porta-amostras é colocado sobre um suporte móvel que, posteriormente, pode ser transladado entre as câmaras de ultra-alto vácuo do sistema mediante manipuladores transferidores magneto-mecânicos.

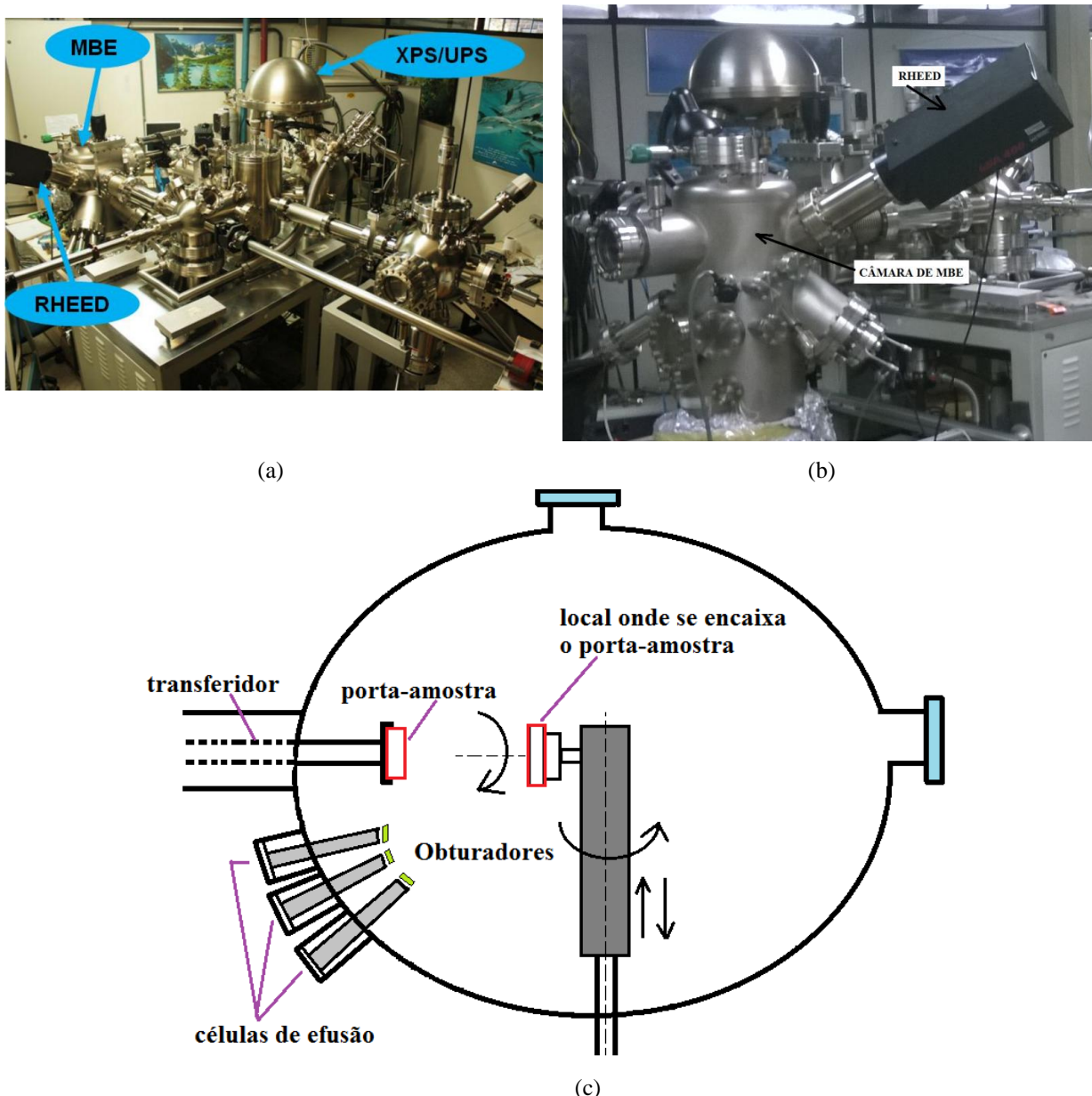


Figura 3.2(a) e (b) Fotos do sistema multicâmaras UHV instalado no LSI na UFPR.(c) vista superior da câmara, com os elementos principais usados para o crescimento dos filmes representados de forma esquemática.

Durante o processo de crescimento manter a câmara em ultra alto vácuo (UHV) é importante para a preservação dos feixes moleculares que são gerados nas células e que possibilitam o crescimento epitaxial dos filmes. Esta condição também tem como função aumentar o livre caminho médio dos átomos e moléculas que deixam as células de efusão permitindo que o feixe alcance o substrato sem sofrer colisões. O livre caminho médio do feixe, com as condições de ultra alto vácuo (UHV), se torna superior a distância à ser percorrida entre as células de efusão e o substrato onde ocorrerá o crescimento. As células de efusão são dispostas radialmente em relação ao substrato como mostrado na figura 3.2(c), ao alcançar o substrato os feixes promovem a adsorção e condensação do material, determinando o crescimento do filme. O ambiente em ultra alto vácuo também evita a contaminação da camada crescida, por exemplo, com oxigênio e carbono.

3.2 DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ALTA ENERGIA REFLETIDOS

A técnica de RHEED (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*), como já citada anteriormente, é muito utilizada no monitoramento em tempo real da superfície do material durante o processo de MBE com a análise estrutural do material crescido durante e após o crescimento [3.6]. A incidência do feixe de elétrons utilizados por esta técnica na análise é quase paralela ao material, sendo assim a informação obtida é relativa apenas às primeiras camadas da superfície. Além disso, trata-se de uma análise que, devido à sua configuração, permite a obtenção de informações sem interferir no processo de crescimento [3.7].

No RHEED, de forma geral a parte instrumental consiste de um feixe de elétrons e uma tela luminescente que detecta os elétrons difratados pela amostra em estudo. Os elétrons são acelerados em voltagens da ordem de 5 a 50 keV [3.6], são colimados e focalizados em um feixe de cerca de 1 mm de diâmetro e incidem sobre o material a ser analisado formando um ângulo de não mais que 3°. Na figura 3.3 temos a representação do processo, onde podemos observar que o feixe difratado é projetado sobre a tela de fósforo. Esta projeção é filmada por uma câmara CCD e as imagens capturadas permitem uma análise qualitativa e, se processadas por outros softwares, também quantitativas da superfície da amostra [3.7].

Mesmo que de forma qualitativa, os padrões de RHEED podem fornecer informações muito interessantes sobre a superfície do material. A perfeição ou não cristalina pode ser

analisada através do alargamento ou estreitamento das linhas do espectro. A distância entre as linhas nos indica o espaçamento interatômico do cristal. Assim, o RHEED se presta à análise da orientação da superfície do material crescido, à determinação do parâmetro de rede das camadas epitaxiais, rugosidade e à periodicidade das superfícies reconstruídas.

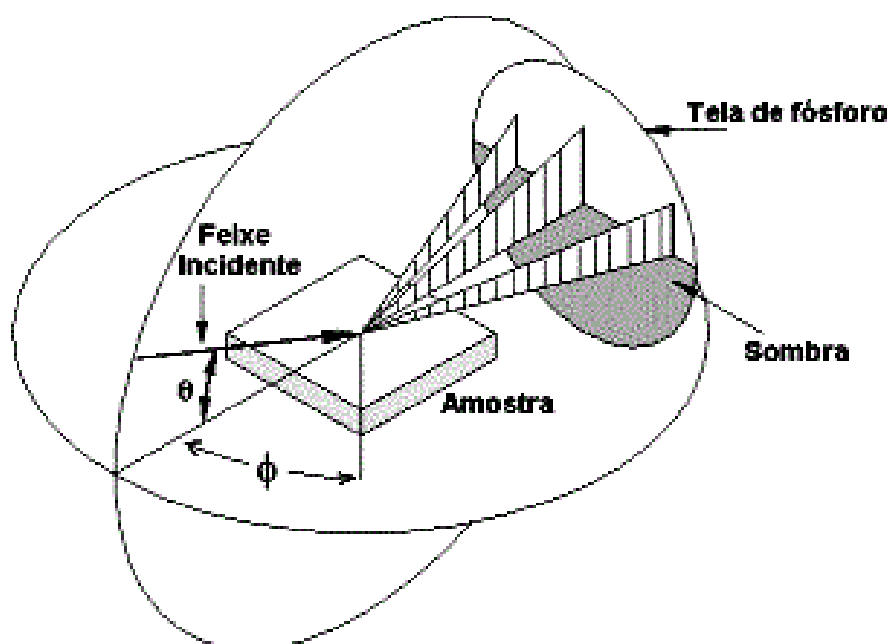


Figura 3.3 Representação esquemática da geometria usada na técnica de RHEED para obtenção do padrão de difração [3.7].

Na figura 3.4 temos a representação da construção de Ewald, onde se mostra o tipo de imagem visualizada na tela fluorescente do RHEED. Na figura observamos que os pontos apresentados na tela fluorescente correspondem a intersecções das linhas da rede recíproca com a esfera de Ewald. Geometricamente, a rede recíproca e a esfera de Ewald se interceptam duas vezes, entretanto ao se observar o padrão de RHEED só é possível a observação no semi-espaço acima do plano da amostra. Na projeção obtida na tela fluorescente, é possível se determinar o espaçamento interatômico do filme depositado através da distância entre as linhas que formam a projeção, sabendo-se que a distância entre as linhas do padrão de RHEED é inversamente proporcional a distância entre as linhas de átomos [3.7].

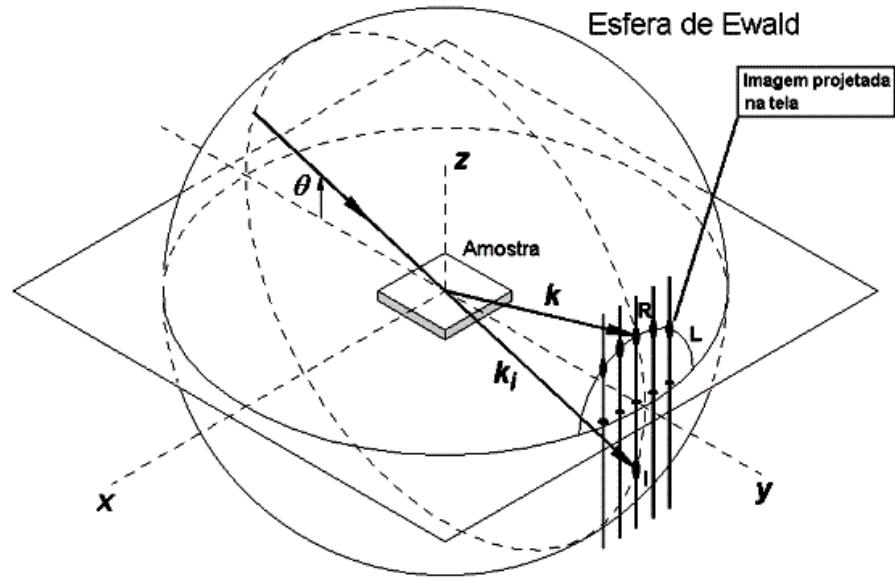


Figura 3.4 Ilustração da construção de Ewald e o formato da imagem projetada na tela fluorescente pertencente a câmara de MBE [3.7].

Na figura 3.5(a) temos um padrão de difração RHEED típico para a superfície do GaAs (111)B e na 3.5(b) temos uma representação esquemática com os principais elementos constituintes do experimento para produção do padrão de RHEED do material. No esquema da figura 3.5(a), D representa a distância entre uma linha de difração e o centro do padrão de difração, L a distância entre a amostra e a localização do ponto de projeção (tela de fósforo) e θ o ângulo entre o feixe de elétrons e o material a ser analisado, estas grandezas estão geometricamente relacionadas através da equação

$$D = L \cdot \tan 2\theta \quad (3.2)$$

Para que ocorra interferência construtiva temos, segundo a lei de Bragg,

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3)$$

onde d é a distância entre planos atômicos e λ é o comprimento de onda do elétron.

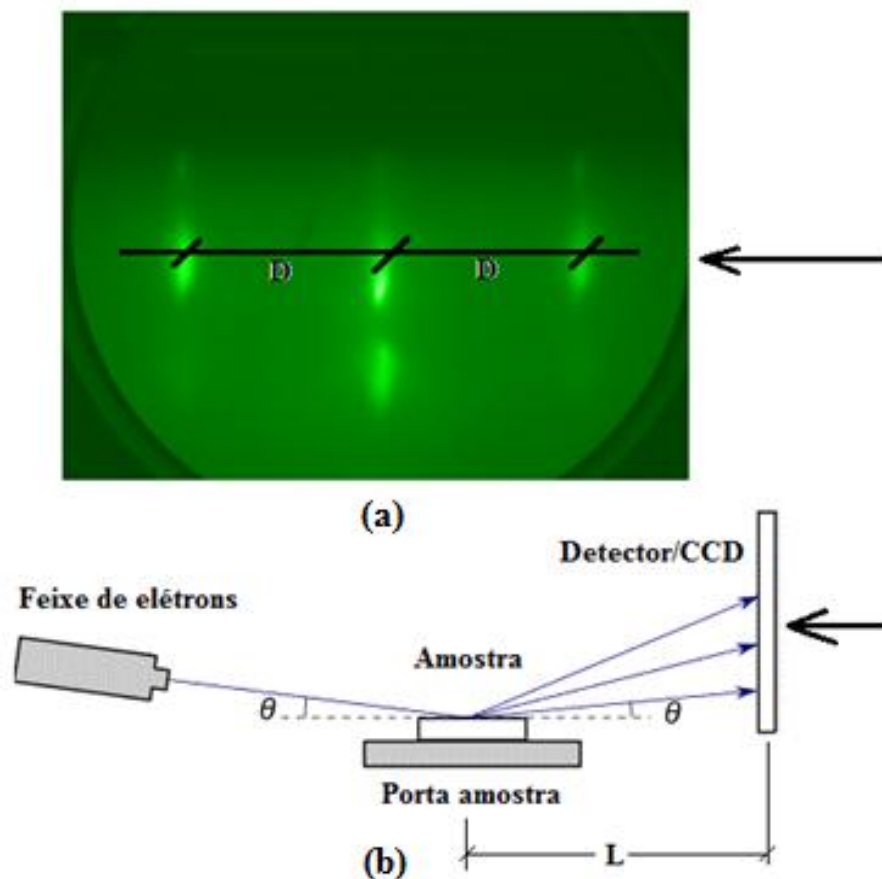


Figura 3.5 (a) Padrão de difração RHEED típico para a superfície do GaAs (111)B. (b) Representação esquemática da difração de elétrons de alta energia considerando os elementos principais.

Considerando, como dito anteriormente, que o ângulo de incidência do feixe é pequeno, podemos considerar $\tan \theta \sim \theta$ na equação (2) e $\sin \theta \sim \theta$ na equação (3). Assim, igualando os valores de θ obtidos das duas equações citadas temos uma expressão que relaciona a grandeza D observada no RHEED com a distância interplanar d da expressão de Bragg com isso podemos relacionar estas grandezas através da equação

$$d = \frac{L\lambda}{D} \quad (3.4)$$

A análise do espaçamento das linhas obtidas nos espectros nos permite a determinação da distância interplanar d , grandeza que auxilia na análise estrutural do material.

3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)

A difração de raios X trata-se de uma técnica experimental muito importante na

caracterização da estrutura cristalina de materiais que possuem algum grau de ordenamento cristalino [3.4]. Partindo da informação que em um cristal as distâncias interatômicas são da ordem de angstroms, se incidirmos sobre ele uma radiação com comprimento de onda desta ordem de grandeza, tal como os raios X, o cristal passará a atuar como uma rede de difração tridimensional. A técnica de XRD analisa a difração sofrida pelo feixe ao incidir no arranjo periódico de átomos de um material cristalino [3.8].

A condição para que ocorra a difração de raios X no material é definida pela lei de Bragg. Partimos então da seguinte análise, consideremos os feixes difratados que se formam quando temos uma interferência construtiva entre as reflexões provenientes dos planos que formam a estrutura cristalina, conforme indicado na Figura 3.6. Esta interferência construtiva ocorre quando a diferença de caminho for um número inteiro n de comprimentos de onda, de modo que

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.5)$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n um número inteiro (ordem de difração), d corresponde a distância interplanar para o conjunto de planos atômicos da estrutura cristalina e θ corresponde ao ângulo formado pelo feixe incidente e o plano cristalino do material estudado. Lembrando que somente para certos valores de θ as reflexões provenientes de todos os planos se somarão e apresentarão uma interferência construtiva. Se cada plano atuasse como um espelho perfeito, o primeiro plano de átomos seria responsável por toda a reflexão, entretanto cada plano reflete somente cerca de 10^{-3} a 10^{-5} da radiação incidente, isso possibilita que feixes sejam refletidos por diferentes planos permitindo a interferência.

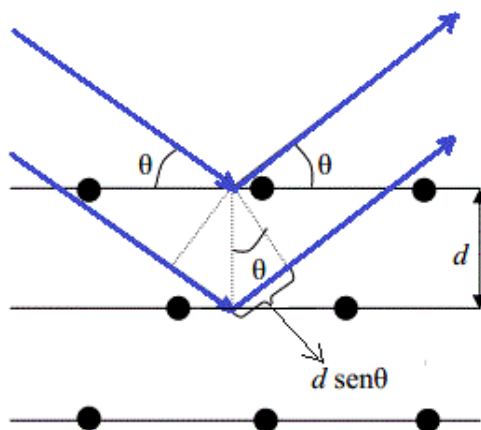


Figura 3.6 Representação esquemática da equação de Bragg $2d \sin \theta = n\lambda$ em planos cristalinos.

Para um cristal com estrutura cúbica, a equação que define a distância interplanar d é definida abaixo [3.9]

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (3.6)$$

onde a corresponde ao parâmetro de rede. Já para um cristal com estrutura tetragonal temos a seguinte equação para a distância interplanar,

$$d = \frac{1}{\sqrt{(h^2+k^2)\left(\frac{1}{a}\right)^2 + l^2\left(\frac{1}{c}\right)^2}} \quad (3.7)$$

Valores de distâncias interplanares e as intensidades relativas difratadas determinadas pelos fatores de estrutura e de espalhamento atômico são aspectos que especificam o material cristalino.

3.4 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE

Neste trabalho as amostras foram caracterizadas pela técnica de magnetometria de amostra vibrante utilizando o sistema de medidas PPMS (do acrônimo do nome em inglês *Physical Properties Measurement System*) Evercool II, fabricado pela Quantum Design, instalado no Laboratório de Caracterização Magnética de Materiais da UFPR. A Figura 3.8 mostra uma representação esquemática do equipamento. As bobinas coletoras contém um gradiômetro de primeira ordem, com sensibilidade de 10^{-7} emu e um termômetro para o monitoramento da temperatura na amostra.

O VSM, parte integrante do sistema PPMS utilizado neste trabalho, foi desenvolvido por Simon Foner em 1959 [3.11] e basicamente é um sistema que permite a medida de momento magnético de uma amostra quando esta está vibrando imersa em um campo magnético uniforme. Esta variação de fluxo magnético induz uma voltagem nas bobinas coletoras, variação essa que é proporcional ao momento magnético da amostra, conforme a equação (8) [3.12].

$$V_{bobina} = \frac{d\phi}{dt} = \left(\frac{d\phi}{dz}\right)\left(\frac{dz}{dt}\right) \quad (3.8)$$

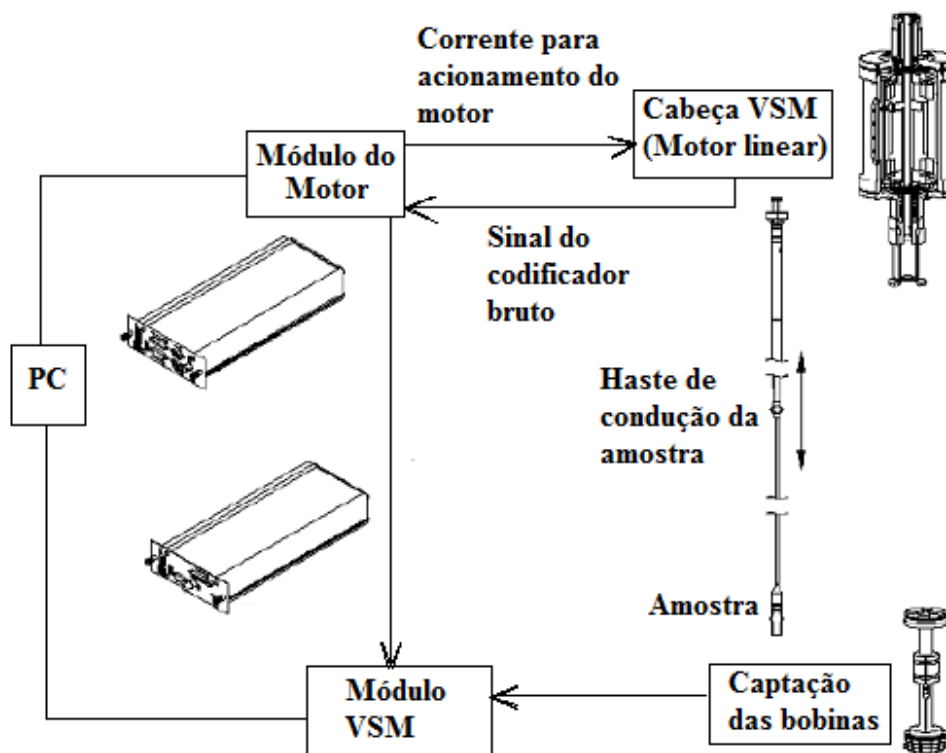


Figura 3.7 Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante VSM [3.10].

Onde ϕ é o fluxo que passa pelas bobinas de detecção e z é a posição vertical da amostra em relação a bobina. Considerando uma oscilação senoidal da posição da amostra, a voltagem é agora definida como,

$$V_{bobina} = 2\pi f C m A \sin(2\pi f t) \quad (3.9)$$

onde m é o momento magnético da amostra, C é uma constante de acoplamento, A é amplitude de oscilação e f é a frequência de oscilação da amostra.

3.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOÉLETRONS POR RAIOS X

A técnica de XPS (do acrônimo da expressão em inglês X-ray Photoelectron Spectroscopy) tem por princípio fundamental a incidência de fótons de raios-x sobre a superfície da amostra, com uma energia $h\nu$; isso ocorre de tal forma que eles transfiram sua energia para os elétrons próximos à superfície. Na Figura 3.8 temos uma representação esquemática deste processo. Ao interagirem com os fótons, alguns destes elétrons são excitados e ejetados do material com uma energia cinética dada por [3.13, 3.14].

$$K = h\nu - E_B - \phi \quad (3.10)$$

onde ϕ se refere ao custo em energia para o elétron vencer a barreira de potencial da superfície da amostra e poder ser detectado e E_B a energia de ligação característica, referente a cada nível eletrônico. Um detector, que se encontra em um ambiente de ultra alto vácuo realiza a detecção de parte destes elétrons; o ambiente de ultra alto vácuo possibilita esta coleta já que aumenta o livre caminho médio dos fotoelétrons, permitindo essas partículas terem uma trajetória suficientemente longa para serem coletadas.

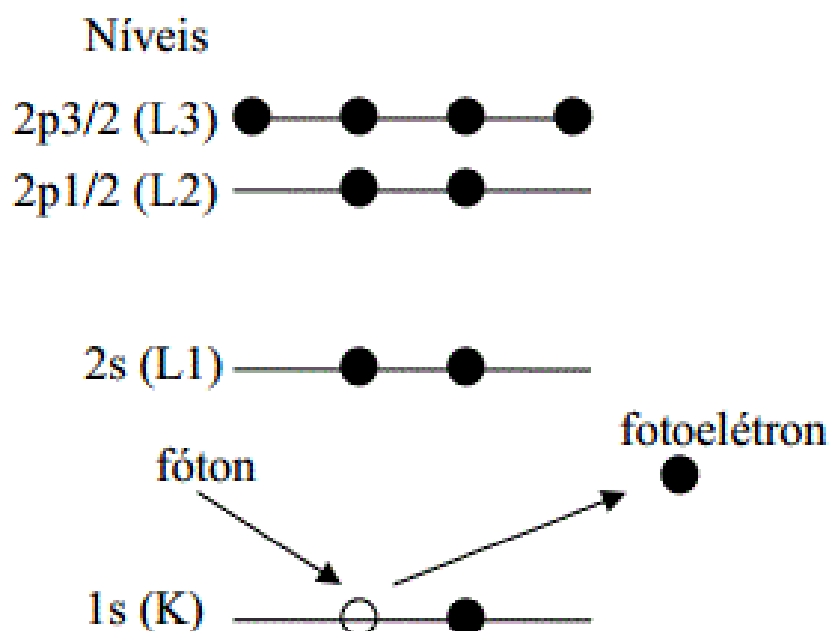


Figura 3.8 Representação esquemática do processo de emissão dos fotoelétrons durante a espectroscopia por raios X [3.13].

A técnica de XPS tem como característica ser de análise superficial, pois embora os fótons de raios-x tenham um poder de penetração no sólido da ordem de 1 a 10 micrometros, dependendo da sua energia e do material, somente elétrons próximos da superfície da amostra são detectados [3.13]. As fontes de raios-x utilizadas para excitar os átomos superficiais das amostras utilizam as linhas principais do Mg K α (1253,6 eV) ou Al K α (1486,6 eV) com larguras de linhas respectivamente 0,7 eV e 0,8 eV. Essas são as linhas escolhidas, pois são as mais intensas e com energia suficiente para excitar pelo menos um fotoelétron ao nível de caroço de praticamente quase todos os elementos da tabela periódica [3.14].

Os fotoelétrons que chegam ao detector são contados e identificados conforme a sua energia cinética, e assim é formado o espectro característico do XPS, onde temos a intensidade do sinal detectado (número de elétrons detectados por intervalo de tempo) em função da energia cinética (convertida em energia de ligação e apresentada em eV). Um exemplo de espectro típico de XPS obtido para uma larga faixa de energia para a liga Ni-Mn-Ga com a indicação dos picos de emissão características do Ni, Mn e Ga é mostrado na figura 3.9. Com a técnica de XPS temos a representação direta das estruturas eletrônicas desde as camadas mais internas até a camada mais superficial, onde se apresentam os elementos presentes na superfície da amostra.

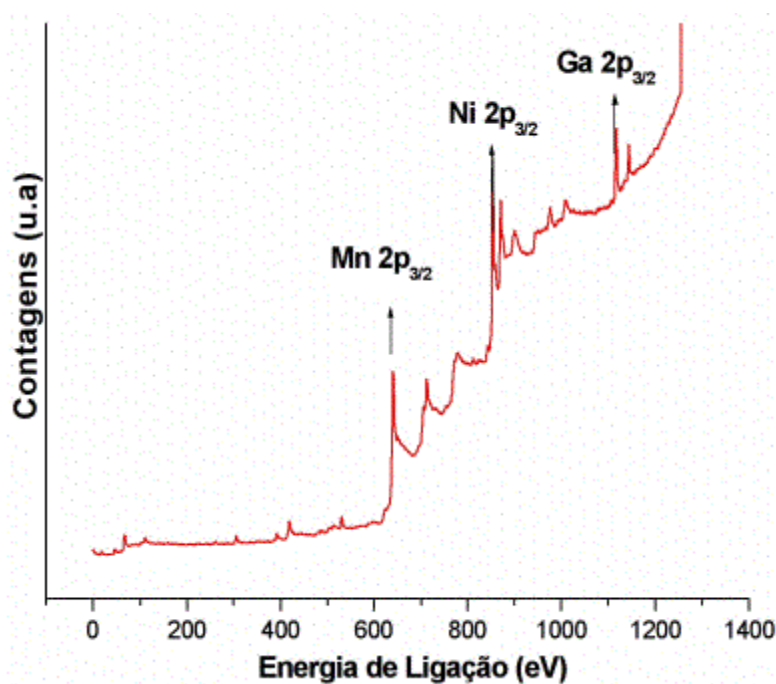


Figura 3.9 Espectro de XPS característico para uma liga de Ni-Mn-Ga, obtido na faixa de energia de 0 a 1200 eV.

Através dos espectros de XPS característicos é possível fazer uma análise quantitativa da composição atômica superficial da amostra, através da área integrada dos níveis de energia relacionados a cada elemento. Esta análise composicional é realizada com um software da própria fabricante (VG Microtech) com os parâmetros do próprio espectrômetro. Os níveis de energia de todos os elementos químicos apresentados neste trabalho foram identificados tendo como base o *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*.

A técnica de XPS é uma técnica de análise superficial, que apresenta como principais

características as seguintes: (i) é uma técnica não destrutiva do material estudado, (ii) permite a análise de praticamente toda a tabela periódica, (iii) possibilita a obtenção de dados sobre a característica química das ligações presentes no material e (iv) como cada material tem um único grupo de energia de ligação esta técnica pode ser usada para identificar e determinar a estequiometria dos elementos na superfície [3.13].

3.6 REFLETOMETRIA DE RAIOS X

A técnica de refletometria de raios X (XRR - *X Ray Reflectometry*) é amplamente utilizada na avaliação da espessura de filmes finos, análises de densidade de elétrons e rugosidade dos materiais. É uma técnica não destrutiva, que pode ser utilizada independente do nível de cristalinidade do material e que permite a análise de filmes finos na faixa de 1 nm a 1000 nm [3.15-3.17].

A técnica se baseia no espalhamento sofrido pelas radiações de raios X ao interagir com o material. Uma representação esquemática dessa interação pode ser observada na figura 3.10(a). Nesta figura podemos observar a relação entre o ângulo de incidência e o ângulo crítico, onde, abaixo do qual temos a reflexão total externa do feixe. A análise de refletometria consiste na variação deste ângulo de zero até valores acima do ângulo crítico, sabendo que ao termos valores $\theta > \theta_C$ não ocorrerá mais reflexão externa total e o feixe penetra no material. [3.15, 3.17].

Considerando o índice de refração do material com a qual o feixe interage temos condições de analisar o ângulo de incidência crítico θ_C , definido como [3.15]

$$\theta_C = \arccos \left(\frac{n_{meio}}{n_{ar}} \right) \quad (2.1)$$

Com a interferência do feixe refletido pelas diversas interfaces que podem compor o material, temos como resultado oscilações, chamadas franjas de Kiessig, que são dependentes do ângulo de incidência (θ_m). Na figura 3.10(b) temos uma curva de refletividade característica que permite a obtenção da espessura e rugosidade. Se material apresenta rugosidade, a intensidade da refletividade diminui em função do ângulo de forma mais abrupta do que para

interfaces planas [3.15, 3.17].

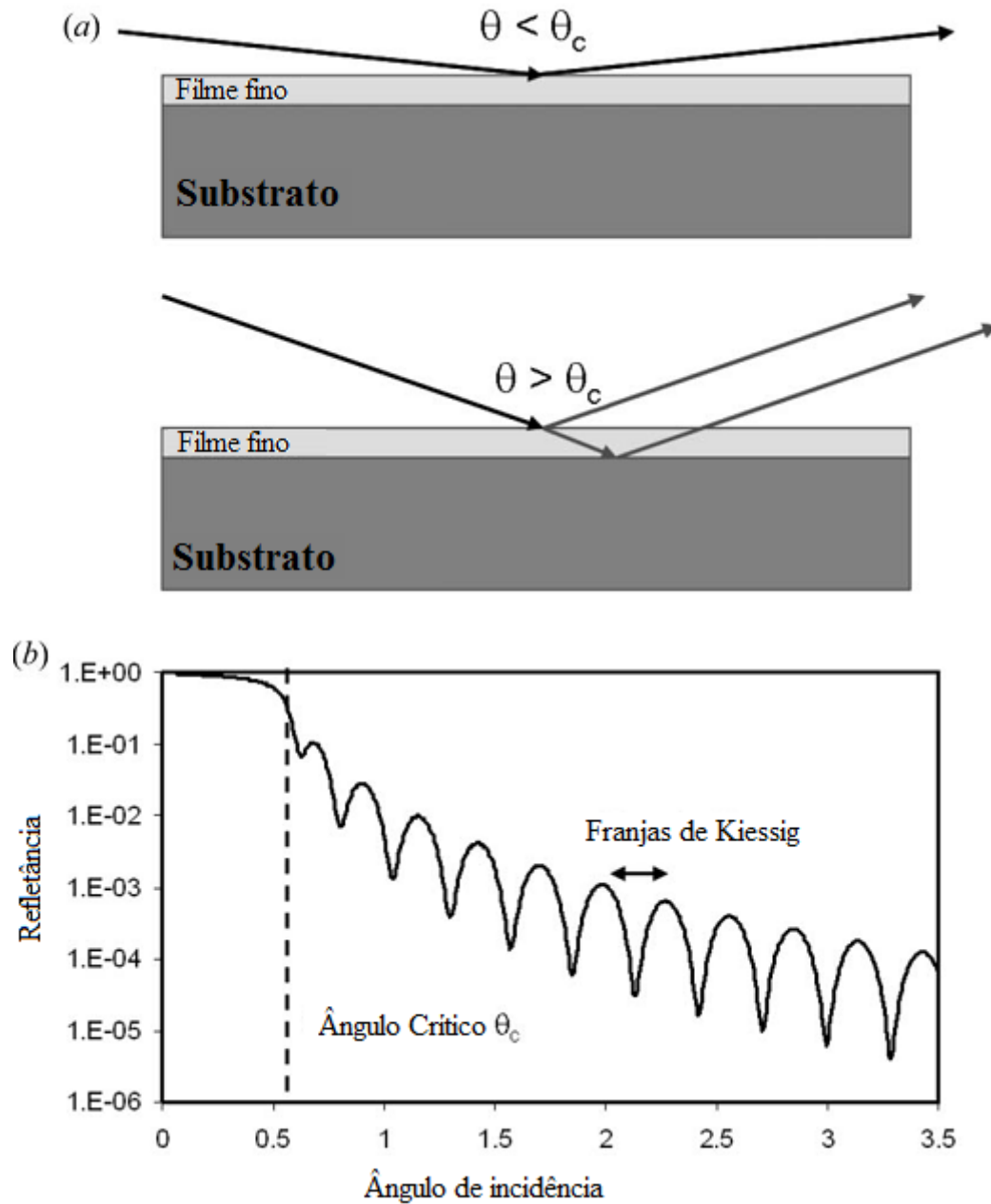


Figura 3.10 (a) Representação esquemática da relação entre o ângulo de incidência (θ_m) e o ângulo crítico (θ_c), no caso de incidência menor que o crítico temos a reflexão total, e na segunda o ângulo de incidência é maior que o crítico ocorrendo absorção do feixe pelo material. (b) perfil padrão de XRR simulado para um sistema de monocamada. O ângulo crítico (determinado pela densidade do filme) e as franjas de Kiessig (determinadas pela espessura da camada) são identificados [3.15].

A espessura de filmes finos pode ser diretamente avaliada através das posições angulares das franjas, através da expressão:

$$t = \frac{\lambda}{2(\theta^2 - \theta_c^2)^{\frac{1}{2}}} m \quad (2.2)$$

Onde θ_c é o ângulo crítico do material da camada, m é a ordem das franjas de interferência, t a espessura da camada, θ é o ângulo de incidência e λ o comprimento de onda dos raios X [3.15].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [3.1] CHANG, L. L.; ESAKI, L.; HOWARD, W. E.; LUDEKE, R.; SCHUL, G. *Structure Grown by Molecular Beam Epitaxy*. J.Vac.Sci.Technol., vol. 10, p.655, 1973.
- [3.2] MARTINI, S.; LUCCCHI, J. C.; MARQUES, A. E. B. *Crescimento epitaxial por feixe molecular: da física ao dispositivo*. Integração, vol. 44, p.49, 2006.
- [3.3] HERMAN, M. A.; SITTER, H. *MBE growth physics: application to device technology*. Microelectronics Journal, vol. 27, p.257, 1996.
- [3.4] OHRING, M. *The Materials Science of Thin Films*. A. P., 1992.
- [3.5] HARBISON, J. P.; SANDS, T.; BOECK J. D. et al. *MBE growth of ferromagnetic (Mn,Ni)Al thin films on AlAs/GaAs*. Journal of Crystal Growth, vol. 127, p.650, 1993.
- [3.6] LAUKKANEN, P.; SADOWSKI, J.; GUINA, M. *Semiconductor Research*. Springer Séries in Material Science, vol. 150, p.1 – 21, 2012.
- [3.7] BOSCHETTI C.; SPRINGHOLZ, G. *Molecular Beam Epitaxy and in situ Reflection High Energy Electron Diffraction of IV-VI Semiconductor Heterostructures*. PhD dissertation, Johannes Kepler Universität Linz, A-4045, Linz-Auhof, 1994.
- [3.8] KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Guanabara Dois 5ed, 1978.
- [3.9] NEIL, A.W; MERMIM, N.D. *Solid State Physics*. Cengage Learning, 1976.
- [3.10] Q. DESIGN, VSM Option User's Manual, 2011.
- [3.11] FONER, S. *The Vibrating sample Magnetometer: Experiences of a volunteer*. Journal of Applied Physics, vol. 79, p. 4740, 1996.
- [3.12] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. Wiley, 2ed, 2009.
- [3.13] KLEIN, J. J. *O estudo por espectroscopia de fotoelétrons da camada passiva em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos sob diferentes tratamentos superficiais*. Dissertação UFPR, Curitiba, 2005.

- [3.14] WOODRUFF, D. P.; DELCHAR, T. A. *Modern Techniques of surface science*. 2ed. Cambridge University Press, 1994.
- [3.15] COLOMBI, P. et al. *Reproducibility in X-ray reflectometry: results from the first world-wide round-robin experiment*. Journal of Applied Crystallography, vol.41, p.143, 2008.
- [3.16] BOWEN, D. K.; DESLATTES, R. D. *X-ray metrology by diffraction and reflectivity*. International Conference. Série de livros: AIP Conference e Proceedings vol. 550, p. 570-579, 2001.
- [3.17] SOARES, T. P. *Amplificação da dureza de estruturas de multicamadas de filmes finos CrN/Si₃N₄*. Dissertação. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2012.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são expostos e discutidos os procedimentos e resultados experimentais referentes ao crescimento e caracterização dos filmes finos de ligas ternárias Mn-Ni-Ga crescidas sobre substratos comerciais de GaAs, com superfícies orientadas nas direções cristalográficas [100] e [111]. Nesse capítulo são também apresentadas as análises e as discussões das caracterizações composicional, estrutural e magnética realizadas nesses filmes.

4.1 PROCESSO DE CRESCIMENTO DAS LIGAS Mn-Ni-Ga E ANÁLISE POR RHEED

Todos os filmes finos nesse trabalho foram preparados através da técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE - *Molecular Beam Epitaxy*), apresentada na Seção 3.1. Os substratos utilizados são comerciais do tipo *epi-ready*; denominados GaAs(111) e GaAs(100), onde os índices (111) e (100) referem-se aos planos cristalinos que o GaAs monocristalino é cortado. Assim, o GaAs é cortado paralelamente ao plano (111) nos substratos GaAs(111) e paralelamente ao plano (100) nos substratos GaAs(100). Na prática, os cortes apresentam um pequeno ângulo de inclinação relativo aos planos de referência da ordem de um grau. Outra característica desses substratos (*wafers*) é de que eles possuem identificados para referência as direções cristalográficas [110] e [211] perpendiculares entre si. Essa identificação serviu de referência nas análises de RHEED durante os crescimentos do material, tornando possível a orientação dos pedaços clivados de substrato no interior da câmara de crescimento.

Neste trabalho, em cada processo de crescimento são produzidos duas amostras com a fixação no porta-amostra de dois substratos de GaAs, um de cada orientação. Antes do início do processo de crescimento, os substratos precisam ser preparados para receber o filme. Essa etapa consiste na inserção na câmara de entrada do sistema MBE, onde são desgaseificadas durante ao menos oito horas. Posteriormente, os substratos são transferidos para o porta-amostra do braço manipulador no interior da câmara de crescimento, onde inicialmente são

aquecidos até temperaturas de 550-600 °C (823-873 K) para a desorção da camada de óxidos de proteção (basicamente, camada de $\text{As}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ com espessura entre 3 - 4 nm). Nesta etapa, a técnica de RHEED é utilizada para o monitoramento da superfície dos substratos. Quando padrões de difração RHEED característicos de raia paralelas e contínuas e ou descontínuas das superfícies aparecem e tornam-se nítidas, o aquecimento do substrato é rapidamente reduzido e desligado para evitar a dissociação do GaAs e o aparecimento de defeitos tipo poços rasos ou mesmo crateras. Inevitavelmente, alguns poços rasos são formados sobre os terraços atômicos dos substratos.

A temperatura do substrato é então levada à temperatura de crescimento dos filmes. Utiliza-se o valor das distâncias interplanares presentes na superfície do substrato (GaAs) como referência durante o crescimento dos filmes. Ou seja, ao se realizar a observação dos padrões de RHEED correspondente a superfície de GaAs, as distâncias interplanares presentes são usadas para o monitoramento do início do crescimento que está ocorrendo.

Após a desorção da camada de óxidos, o crescimento das camadas da liga Mn-Ni-Ga é iniciado com o porta-amostra mantido à temperatura de 150° C (423 K) com a abertura dos obturadores individuais das células de Mn (99,980 %), Ni (99,995 %) e Ga (99,999%). As três células são levadas à temperatura de crescimento com o obturador geral fechado. Passado o tempo de crescimento os obturadores das células são fechados e se inicia o processo de resfriamento do sistema. Após o crescimento, as amostras foram recozidas por duas horas à temperatura de 150° C (423 K), com exceção da $\text{Mn}_{1,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Ga}$ que teve um tempo de crescimento levemente inferior (ver Tabela 1). Os tempos de crescimento usados foram condicionados à capacidade de suprimento de nitrogênio líquido para refrigeração do painel criogênico das células de efusão. Nesses experimentos as velocidades de crescimento de camadas foram da ordem de 2 nm por minuto.

Na Figura 4.1(a) temos um padrão de RHEED característico obtido a partir de um substrato de GaAs com o feixe de elétrons incidindo ao longo do azimute [211], antes do crescimento do filme. Verifica-se uma distância interplanar igual a 2,03 Å através da análise da separação média das raia verticais espaçadas lateralmente em relação à raia central. Na Figura 4.1 (b) apresentamos o padrão de RHEED do substrato GaAs recoberto por uma camada da liga Mn-Ni-Ga estudada neste trabalho. Nesse caso, encontramos uma distância interplanar de 1,90 Å, próxima da encontrada na Figura 4.1(a). A evolução do padrão de RHEED para a formação de raia descontínuas e espessas sobre um fundo difuso é indicativa de um crescimento ordenado e rugoso do material. Na Figura 4.1(c) temos o perfil da

intensidade obtido a partir das linhas de difração do padrão de RHEED dessa camada de liga mostrado na Figura 4.2(b). O perfil de intensidade apresentado foi obtido a partir do programa Image J [4.1] e com ele foi possível a determinação da distância interplanar da superfície do material crescido. Nos crescimentos realizados neste trabalho, e mesmo após o tempo de recozimento, a observação dos padrões de RHEED foi bastante difícil de ser acompanhada e registrada.

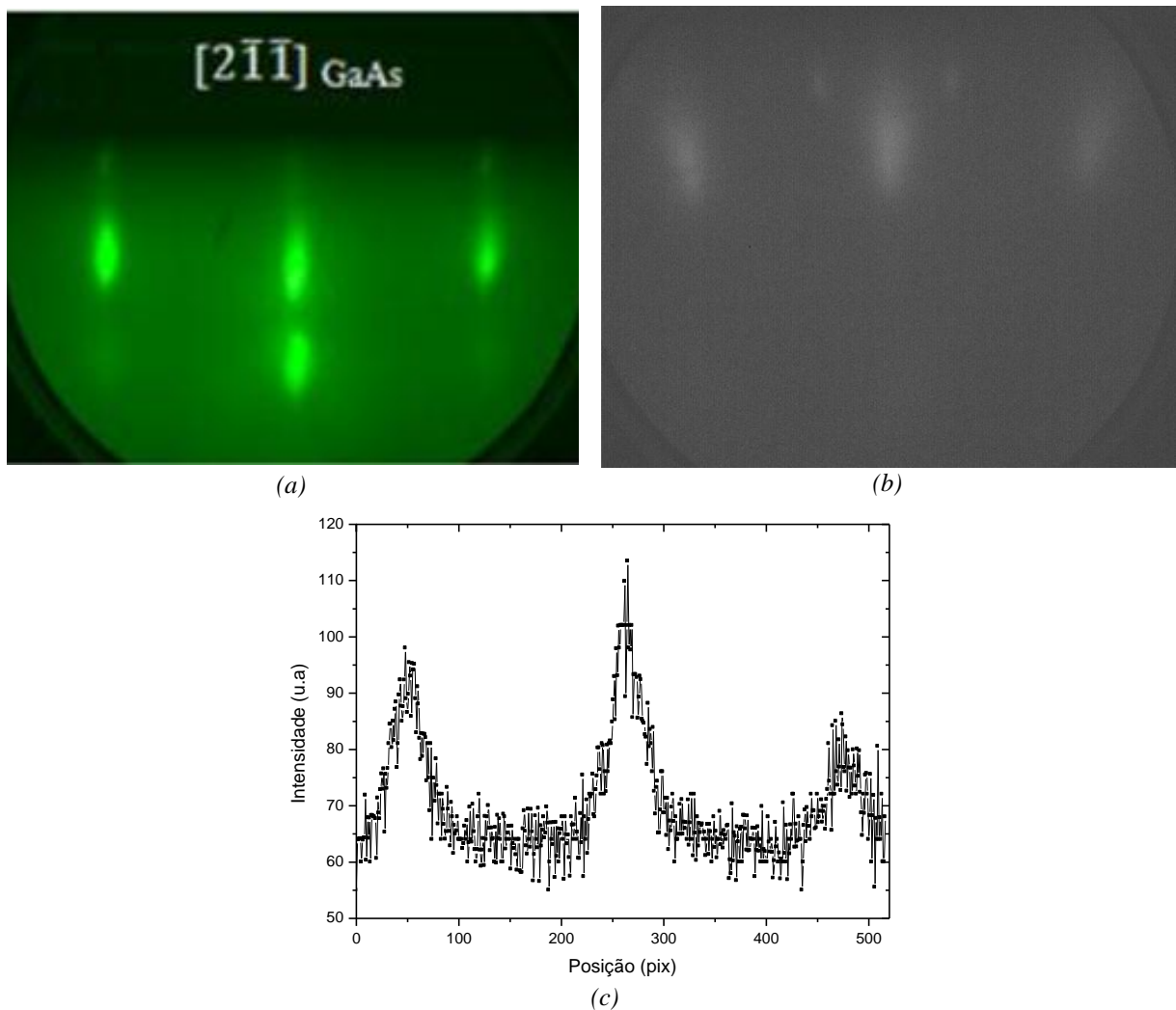


Figura 4.1 (a) Padrão de RHEED do substrato de GaAs (111)B após a remoção da camada de óxidos, (b) Padrão de RHEED do substrato GaAs(111) recoberto por uma camada da liga crescida. Em ambos os padrões de RHEED o feixe de elétrons incide ao longo da direção $[2\bar{1}\bar{1}]$ de azimuth do GaAs, (c) Perfil da intensidade das raias de difração do padrão de RHEED da liga mostrado em (b). O perfil foi obtido com o auxílio do programa ImageJ.

Na Tabela 1 apresentamos todas as amostras crescidas com o detalhamento de cada crescimento. Destaca-se nesta tabela que as amostras crescidas sobre substratos GaAs(001) e GaAs(111) foram agrupadas pois elas foram crescidas simultaneamente sob as mesmas

condições de crescimento. Assim, na tabela quando tratamos, por exemplo, da amostra $\text{Mn}_{1,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Ga}$ estamos tratando do par de amostras crescidas sobre os dois substratos de GaAs(100) e GaAs(111). No decorrer do texto sempre que uma amostra for citada será então referido em qual substrato ocorreu o crescimento.

Tabela 1 Relação das amostras de filmes finos estudadas com dados relevantes do processo de crescimento. São relacionados o tempo de crescimento e as temperaturas da célula de efusão de cada elemento químico.

Liga x	$\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$	Crescimento (min)	Temperatura da célula de Mn ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura da célula de Ni ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura da célula de Ga ($^{\circ}\text{C}$)
0,6	$\text{Mn}_{1,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Ga}$	26	810	1370	715
0,4	$\text{Mn}_{1,6}\text{Ni}_{1,4}\text{Ga}$	35	815	1370	715
0,2	$\text{Mn}_{1,8}\text{Ni}_{1,2}\text{Ga}$	35	825	1370	715
0	Mn_2NiGa	35	835	1370	715

Na Tabela 1, cabe destacar a variação da temperatura da célula do manganês. Para essa célula efetuamos aumentos de 5°C e 10°C (conforme a Tabela 1) de uma amostra para outra. Ao aumentarmos a temperatura, obtemos um aumento na taxa de evaporação (ou sublimação) proporcionando um aumento de concentração de manganês na liga. A correlação entre o aumento da temperatura da célula e o aumento deste elemento na liga é empírico e o resultado de uma calibração prévia [4.2]. Esse procedimento permitiu variar a proporção Mn:Ni em vista de estudarmos as propriedades magnéticas e estruturais de ligas com proporções Mn:Ni:Ga ao redor da razão estequiométrica 2:1:1 que é um dos focos deste trabalho. A diferença preponderante entre as amostras que compõe este conjunto, está na orientação dos substratos de GaAs e na temperatura da célula de Mn.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Mn-Ni-Ga

4.2.1 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO

Os filmes finos das ligas Mn-Ni-Ga crescidas neste trabalho tiveram a composição analisada através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS - X-

Ray Photoelectron Spectroscopy) que permite verificar a estequiometria da superfície das camadas crescidas. O equipamento utilizado para realizar as medidas de XPS utilizadas neste estudo é um ESCA 3000 da VG Microtech equipado com fontes de raios X de Mg (K_{α} = 1253,6 eV) e Al (K_{α} = 1486,6 eV) e um analisador de energia hemisférico com uma resolução de 0,8 eV sob um ângulo de emissão dos fotoelétrons de 45°. As análises são realizadas em uma câmara de ultra alto vácuo (UHV) com pressão menor que 10^{-9} mbar conectada *in tandem* com a câmara de crescimento. As análises da estequiometria superficial das amostras foram realizadas utilizando um software fornecido pela fabricante (VG Microtech) que usa os parâmetros do espectrômetro. Os níveis de energia de ligação dos elementos químicos presentes na amostra são identificados com o auxílio do *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* [4.3].

Nas Figuras 4.2(a), 4.3(a) e 4.4(a) temos exemplos de espectros de XPS da literatura referente aos chamados níveis de caroço eletrônico 2p dos materiais que compõe a liga. No caso do Mn, são mostrados os espectros ao redor dos níveis de caroço Mn 2p em óxidos com valência bem definida. Estes espectros de XPS são mostrados de modo a servirem como padrões para comparação dos espectros de XPS obtidos experimentalmente. As Figuras 4.2(b), 4.3(b) e 4.4(b) mostram os espectros de XPS dos níveis de caroço eletrônico 2p dos materiais nas camadas crescidas neste trabalho. Os espectros de XPS apresentados são brutos, ou seja, sem tratamento matemático, exceto deslocamento de energia para correção de efeitos de carregamento.

Os espectros de XPS amplos exploratórios confirmam a deposição de cada elemento sobre o substrato. A análise de XPS não indica a presença de carbono adventício (C1s) e nem de oxigênio (O1s), como esperado para um crescimento em condições de UHV e com a total remoção da camada de óxidos do GaAs. A ausência do fotopico do As 3d também confirma o total recobrimento dos substratos de GaAs e a ausência do efeito surfactante do As que normalmente desorve da superfície do GaAs e mantém-se na frente de crescimento.

O *software* de análise do espectrômetro de elétrons do ESCA3000 da VG Microtech permite determinar o percentual atômico de cada elemento das amostras. No caso das amostras $Mn_{1,4}Ni_{1,6}Ga$ crescidas nos substratos de GaAs(100) e GaAs(111), a composição obtida foi 44 % at. Mn, 34 % at. Ni e 22 % at. Ga. Claramente, a proporção elementar Mn : Ni : Ga difere da proporção 2 : 1 : 1 prevista para uma liga Mn_2NiGa estequiométrica com estrutura cúbica (austenítica) ou tetragonal (martensítica). No entanto, cabe salientar que as análises composicionais dos três elementos envolvem incertezas experimentais.

Especificamente, o procedimento de quantificação pode apresentar variações composicionais em função do intervalo de energia de ligação escolhido ao redor de cada nível de caroço eletrônico. No caso, foram sempre utilizados os níveis de caroço 2p do Mn, Ni e Ga. Com base na dispersão de medidas composicionais entre amostras, podemos admitir uma incerteza composicional absoluta de ± 3 % atômico para cada elemento químico. Assim, o par de amostras $\text{Mn}_{44}\text{Ni}_{34}\text{Ga}_{22}$ não estequiométricas pode, a rigor, ser identificada como $\text{Mn}_{44\pm3}\text{Ni}_{34\pm3}\text{Ga}_{22\pm3}$. Comparativamente às ligas Mn_2NiGa , esse par de amostras é denominado por $\text{Mn}_{1,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Ga}$, tendo uma composição enriquecida em Ni. Portanto, nesse caso é presumível haver desordem quanto à ocupação dos sítios químicos. Isto é, admitindo a mesma estrutura cristalina da liga Mn_2NiGa , deve muito provavelmente ocorrer átomos de Ni ocupando a posição Mn. Na prática, a ocupação dos sítios atômicos em ligas ternárias pode apresentar desordem química, mesmo na ausência de desordem estrutural.

Efetivamente, com a manutenção das temperaturas das células de Ni e Ga e aumento de temperatura da célula de Mn entre 810 °C e 835 °C podemos aumentar o percentual atômico de Mn nas ligas. No último par de amostras apresentado na Tabela 1 obtêm-se a proporção elementar Mn:Ni:Ga muito próxima a 2:1:1, prevista para uma liga estequiométrica Mn_2NiGa . Cabendo salientar que mesmo estequiométrica, não permite presumir haver um ordenamento químico perfeito.

Agora analisaremos separadamente o espectro de XPS de cada elemento. Na análise de XPS do manganês mostrada na Figura 4.2 são observados espectros de XPS do nível de caroço Mn 2p característicos da literatura (Figura 4.2(a)) e o resultante da análise realizada a partir da amostra $\text{Mn}_{1,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Ga}$ (Figura 4.2(b)). Observamos a ausência do satélite característico do estado de valência Mn_{II} e um desdobramento spin-órbita de 11.0 eV levemente inferior ao Mn metálico (11.2 eV).

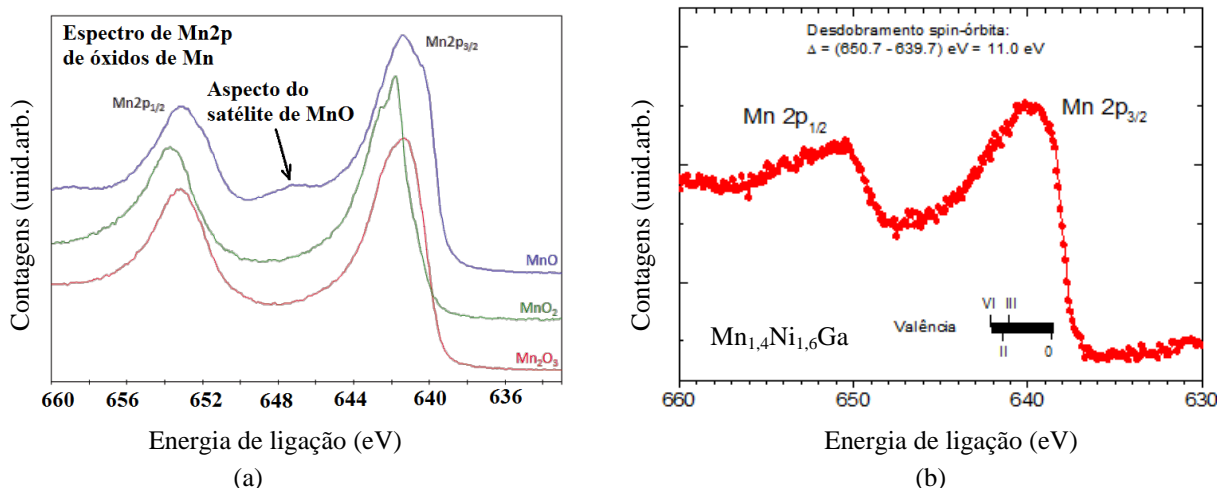


Figura 4.2 (a) Espectros de XPS na região do nível de caroço eletrônico Mn 2p conforme extraído do site <http://xpssimplified.com/elements/manganese.php> (b) Espectros de XPS do nível de caroço eletrônico Mn 2p obtidos para a amostra Mn_{1,4}Ni_{1,6}Ga. Na barra horizontal são indicados os diferentes estados de valência do Mn (inclusive o metálico denotado por 0) para comparação com as amostras de óxido de Mn.

A análise de XPS do níquel é mostrada na Figura 4.3, onde são mostrados espectros do nível de caroço do Ni 2p retirado da literatura (Figura 4.3(a)) e da mesma amostra Mn_{1,4}Ni_{1,6}Ga (Figura 4.2(b)). A análise experimental do espectro de XPS referente à amostra Mn_{1,4}Ni_{1,6}Ga inclui uma barra indicativa das energias de ligação comumente observadas em amostras de óxido e hidróxido de Ni. Observamos a presença do satélite característico do Ni 2p_{3/2} e a evidência de um estado de valência próximo ao Ni_{II} ou Ni²⁺ com um desdobramento spin-órbita de 17.3 eV.

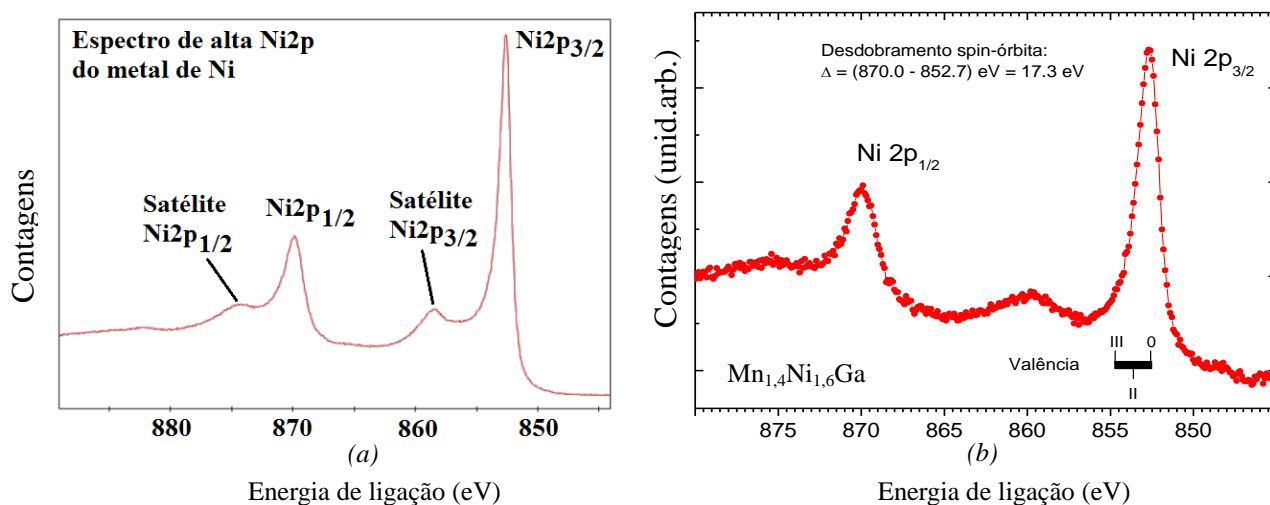


Figura 4.3 - Espectros de XPS de nível de caroço eletrônico Ni_{2p} metálico (a) conforme extraído do site <http://xpssimplified.com/elements/manganese.php> e (b) referente à amostra Mn_{1,4}Ni_{1,6}Ga.

A análise de XPS do gálio é mostrada na Figura 4.4(a) e 4.4(b), onde são mostrados espectros de XPS do nível de caroço Ga 2p característicos do óxido nativo de Ga e os resultados de nossa análise da amostra $Mn_{1,4}Ni_{1,6}Ga$, respectivamente. Observamos um desdobramento spin-órbita do Ga 2p_{3/2} com uma contribuição de maior energia de ligação semelhante a valência de Ga_{III} e a atenuação do satélite característico do Ga 2p_{3/2} com um desdobramento spin-órbita de 26.9 eV similar ao Ga metálico.

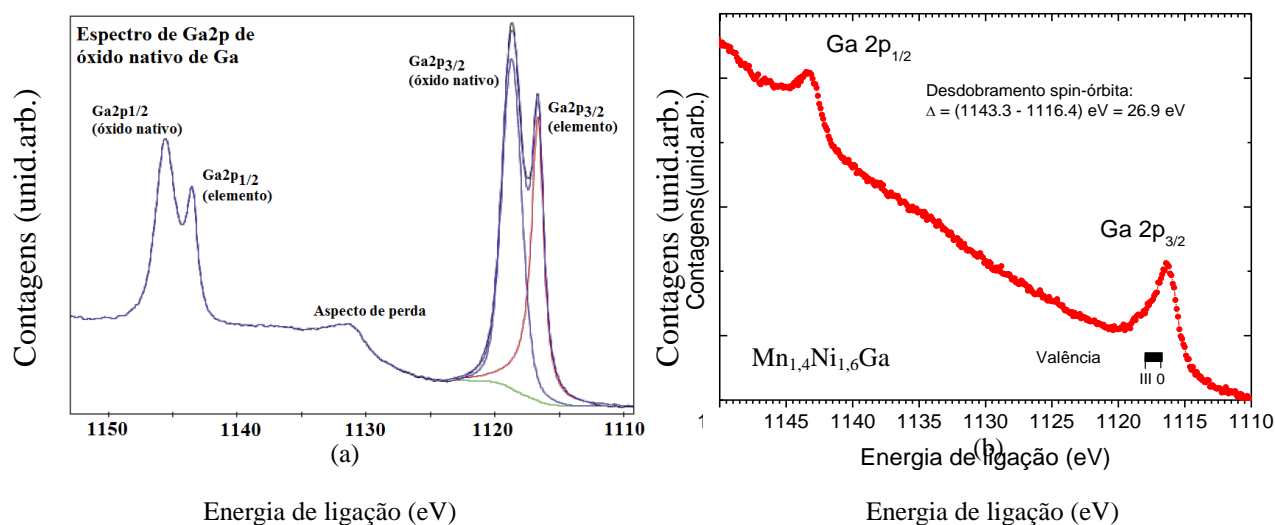


Figura 4.4 - Espectros de XPS de nível de caroço eletrônico Ga 2p (a) conforme extraído do site <http://xpssimplified.com/elements/manganese.php> para comparação e (b) medida da amostra $Mn_{1,4}Ni_{1,6}Ga$.

O conjunto de medidas de XPS exibido acima indica a formação de uma camada livre de óxidos com forte indicativo de ligação metálica entre os elementos Mn, Ni e Ga. Este resultado pode ser observado nos espectros de XPS de cada material. Destaca-se a observação da elevação abrupta do fotopico do Mn 2p_{3/2}, por exemplo, que coincide com a valência zero. No caso do Mn, esse é um bom indicativo de que este elemento apresenta um caráter metálico. Mesmo em amostras que após o crescimento estiveram em contato com o ar atmosférico e foram em seguida recarregadas para medidas na câmara de análise de XPS, não foram observados indicativos nos espectros experimentais de fotopicos ou estruturas adjacentes referentes aos óxidos desses elementos. Isso pode ser tomado como um indicativo de estabilidade química dessas amostras mesmo quando expostas ao ambiente atmosférico. Este resultado atribui confiabilidade em medidas experimentais realizadas *ex situ* nesse trabalho. A aparência metálica das amostras crescidas persiste mesmo em amostras armazenadas por várias semanas ao ar. Superfícies opacas e foscas indicativas de reatividade

com elementos da atmosfera são observados apenas em amostras armazenadas ao ar por vários meses.

Particularmente, destaca-se que nenhum dos elementos de Mn, Ni e Ga apresenta um estado de valência bem definido, o que sugere a existência de diferentes coordenações químicas e estados de ligação, esperadas no caso dessas ligas ternárias Mn-Ni-Ga. Isto é verdadeiro mesmo se não houver desordem química na estrutura cristalina.

4.2.2 Análise Estrutural

A técnica basicamente utilizada na caracterização estrutural do material foi a difração de raios X (XRD - *X-ray Diffraction*). O equipamento utilizado na obtenção destas análises utiliza a geometria Bragg-Brentano e a varredura $\theta-2\theta$, com um tubo de raios X de cobre com comprimento de onda característico de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ da radiação K_{α} do Cu. Apresentamos com destaque a evolução com a temperatura dos difratogramas de raios X do par de amostras estequiométricas Mn_2NiGa .

Antes de se iniciar as análises de cada amostra destacamos as identificações das reflexões de Bragg características dos substratos comerciais de GaAs orientados e a otimização das intensidades difratadas, através do alinhamento dos substratos no porta-amostra. Na Figura 4.5 são apresentados dois difratogramas obtidos mediante este processo de alinhamento. Neles é possível se verificar as reflexões referentes a cada um dos substratos utilizados. Na Figura 4.5(a) temos o filme crescido sobre substrato de GaAs(100) onde é possível observar a presença das reflexões de Bragg referentes ao planos cristalográficos (200) e (400) do substrato de GaAs. Estas reflexões estão localizadas, respectivamente, em $2\theta = 31,85^\circ$ ($d = 2,81 \text{ \AA}$) e $2\theta = 66,25^\circ$ ($d = 1,41 \text{ \AA}$). Na Figura 4.5(b) temos o filme crescido sobre substrato de GaAs(111) onde podemos identificar as reflexões referentes ao planos (111) e (222) do GaAs. Estas reflexões estão localizadas, respectivamente, em $2\theta = 27,55^\circ$ ($d = 3,24 \text{ \AA}$) e $2\theta = 56,55^\circ$ ($d = 1,63 \text{ \AA}$). As reflexões de Bragg experimentais encontradas para o GaAs são muito próximas dos valores tabelados para o substrato, conforme podemos observar na Tabela 2. As posições angulares das reflexões de Bragg do GaAs são utilizadas como referência na determinação dos espaçamentos interplanares e parâmetros de rede neste trabalho. Além disso, em todas as medidas realizadas as intensidades das reflexões de Bragg

(200) ou (111) foram otimizadas através da rotação e inclinação adequada das amostras. Este procedimento não presume o alinhamento dos planos cristalinos dos filmes com os planos do substrato de GaAs, apenas garante a adoção de um critério único de alinhamento nos experimentos realizados.

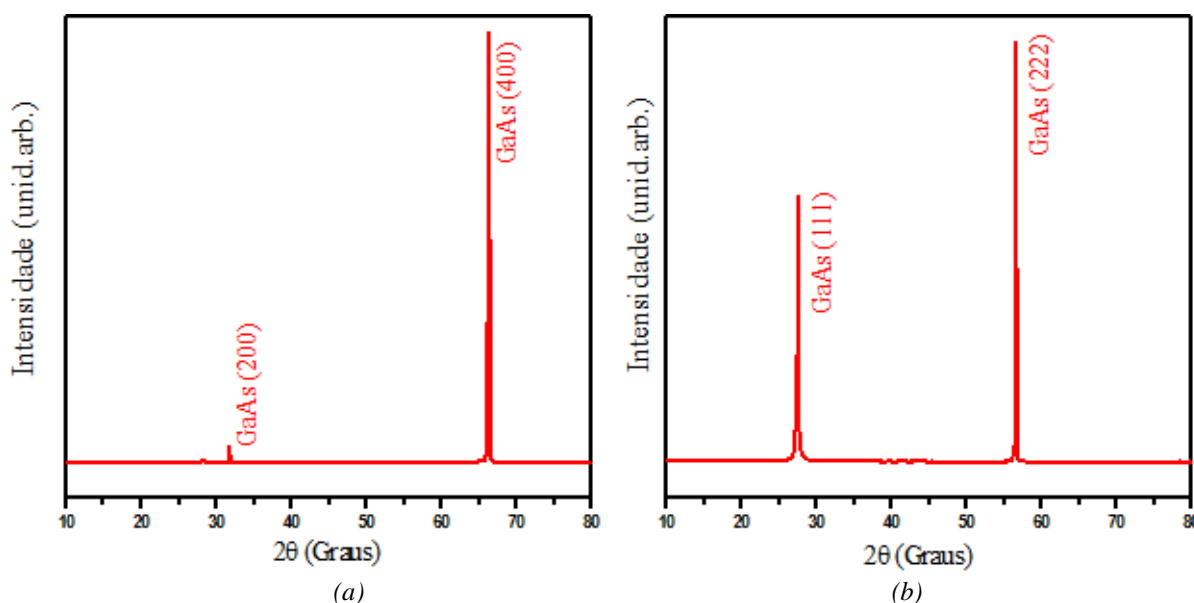


Figura 4.5 Difratoograma de raios X obtidos a partir de filmes finos de Mn-Ni-Ga otimizados para apresentar as reflexões de Bragg características de cada substrato: (a) GaAs(100) e (b) GaAs(111). No substrato de GaAs(100) observamos as reflexões de Bragg (200) e (400) respectivamente observadas em $2\theta = 31,85^\circ$ e $2\theta = 66,25^\circ$. No substrato de GaAs(111) são identificadas as reflexões de Bragg (111) e (222) do GaAs, respectivamente localizadas em $2\theta = 27,55^\circ$ e $2\theta = 56,55^\circ$.

Tabela 2 Relação dos ângulos das reflexões de Bragg do GaAs utilizadas nesse trabalho para alinhamento da amostra durante a análise por difração de raios X. Retiradas de informações tabeladas do GaAs (ICCD - PDF card 000-32-0389).

h k l	2θ (°)
111	27.31
222	56.33
200	31.65
400	66.04

Na Figura 4.6 apresentamos um conjunto de difratogramas de raios X das amostras em uma faixa angular ampla. O objetivo é observar as reflexões do substrato, mas também o comportamento texturizado da liga que apresenta um número reduzido de reflexões de Bragg. Na Figura 4.6(a) e 4.6(b) são apresentados difratogramas de um par de amostras Mn_2NiGa crescidas sobre substratos de GaAs(100) e GaAs(111), respectivamente. Além da região que

apresenta as reflexões de Bragg referentes ao filme, podemos também observar as reflexões de Bragg (200) e (400) referentes ao substrato de GaAs incluindo contribuições das linhas espectrais do tubo de Co referentes à radiação K_{β} . Na Figura 4.6(b) são mostrados também difratogramas de raios X também da liga Mn_2NiGa , mas neste caso crescida sobre o substrato de GaAs(111). Observamos da mesma forma nestes difratogramas as reflexões de Bragg (111) e (222) referentes ao substrato de GaAs e também as reflexões referentes à liga. Nas duas figuras são apresentados difratogramas de raios X realizados em diferentes temperaturas da amostra, usando os recursos da câmara de controle térmico do difratômetro. Apenas na região compreendida na faixa angular de 2θ entre 38° e 48° encontramos reflexões de Bragg significativas. Essa região de interesse será explorada com mais detalhes nas próximas figuras.

As Figura 4.7(a) e 4.7(b) mostram difratogramas de raios X das amostras $Mn_{1,4}Ni_{1,6}Ga$, $Mn_{1,6}Ni_{1,4}Ga$ e $Mn_{1,8}Ni_{1,2}Ga$ crescidas sobre o substrato de GaAs(100) e difratogramas das amostras $Mn_{1,4}Ni_{1,6}Ga$ e $Mn_{1,6}Ni_{1,4}Ga$ crescidas sobre o substrato GaAs(111), respectivamente. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Os difratogramas apresentados na Figura 4.7 (a) e 4.7(b) permitem a visualização da reflexão de Bragg em $2\theta = 43,79^\circ$ que é característica da liga estudada neste trabalho. Essa reflexão de Bragg corresponde aos espaçamentos interplanares $d(220) = 2,066 \text{ \AA}$ da estrutura austenítica. Este valor é similar ao encontrado na literatura para ligas de materiais massivos envolvendo elementos de Mn-Ni-Ga [4.4]. Na Figura 4.7 (b) referente ao filme crescido sobre o substrato de GaAs(111), temos uma reflexão adicional em $2\theta = 45,5^\circ$. Esta estrutura que também é observada nas Figuras 4.6 e 4.8 adiante não é proveniente das amostras, sendo uma contribuição espúria do porta-amostras usado na câmara de controle de temperatura que é um acessório do difratômetro. Ao se analisar as reflexões possíveis para o substrato não se observa nenhuma contribuição no entorno de $2\theta = 45,5^\circ$. Baseado em testes experimentais realizados com o aparato utilizado na obtenção dos difratogramas se demonstrou que esta contribuição é proveniente do porta-amostras utilizado.

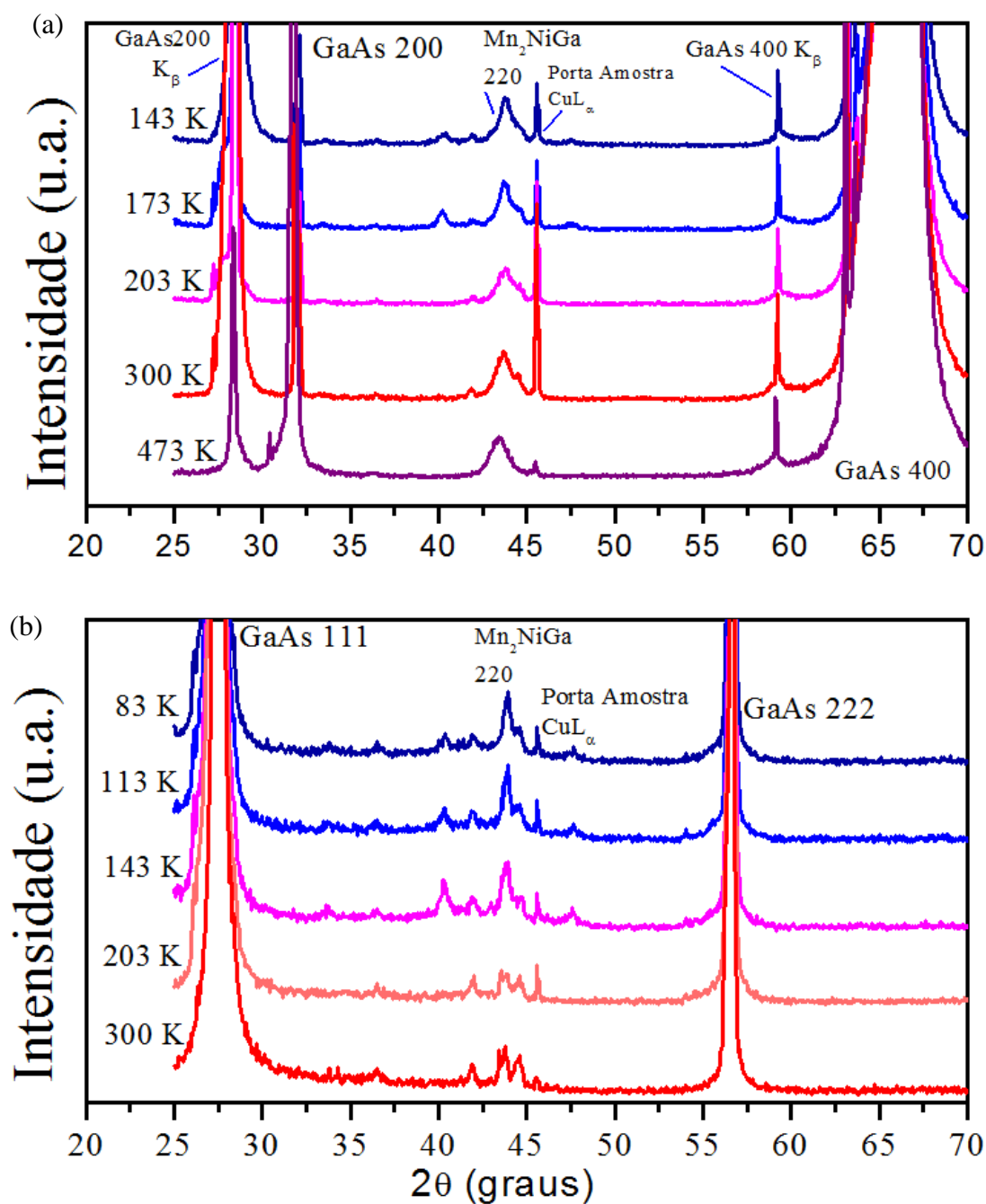


Figura 4.6 Difratomogramas de raios X obtidos a partir de filmes finos do par de amostras Mn_2NiGa crescidas sobre substratos de (a) GaAs(100) e (b) GaAs(111). Estes difratogramas realizados para as amostras mantidas em diversas temperaturas, indicadas ao longo dos respectivos difratogramas, são dominados pelas reflexões de Bragg referentes ao substratos de GaAs. No entanto, são observadas também as reflexões de Bragg referentes ao filme da liga Mn_2NiGa . Conforme podemos observar os difratogramas da liga aparecem na mesma faixa angular, mas indicam um caráter texturizado da camada de material que difere entre os dois substratos usados.

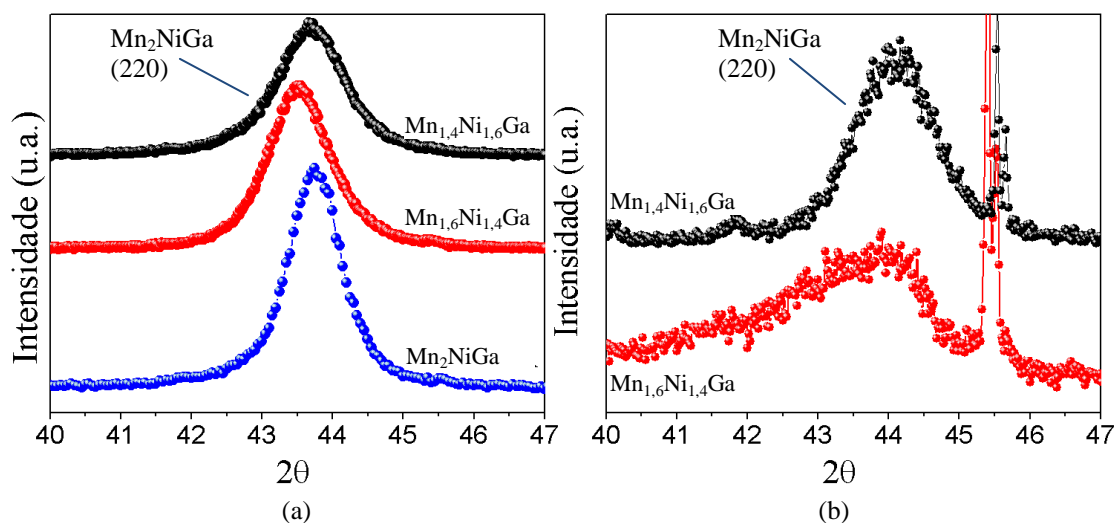


Figura 4.7 Difratomogramas obtidos a partir de filmes finos da liga depositada sobre os substratos de GaAs com orientação (a) (100) e (b) (111). No intervalo angular de interesse onde são observadas as reflexões de Bragg mais intensas provenientes dos filmes finos da liga mantida à temperatura ambiente. A contribuição em $2\theta = 45,5^\circ$ é uma contribuição expúria proveniente do porta amostras.

Observamos que as camadas crescidas sobre as duas orientações de substrato GaAs apresentam reflexões de Bragg centradas em posições angulares muito semelhantes, ao redor de $2\theta = 43^\circ$. Todas as oito amostras possuem estrutura cristalina e texturizações semelhantes. A referida texturização refere-se ao empilhamento preferencial dos planos cristalinos austeníticos (110) e martensíticos (011)/(101) paralelamente à superfície dos substratos de GaAs. Esse tipo de empilhamento de planos densos das fases austenítica e martensítica são comuns de serem observados em diversos sistemas. No entanto, não podemos desconsiderar a provável influência das condições de crescimento e das possíveis relações epitaxiais favoráveis à formação desses planos cristalinos da liga sobre as superfícies GaAs(001) e GaAs(111).

De modo a melhor compreender a estrutura cristalina dos filmes finos investigaremos a seguir a transformação estrutural da fase austenita para a martensita através de medidas de difração de raios X realizadas em função da temperatura. Medidas em função da temperatura já foram mostradas na Figura 4.6 com o objetivo de apresentar o caráter texturizado do material. Entretanto, agora a apresentação destes resultados tem por objetivo a identificação de variantes cristalográficas. As medidas de difração de raios X em função da temperatura também foram realizadas no difratômetro Shimadzu instalado no Laboratório de Ótica de Raios X e Instrumentação (LORXI) da UFPR. Para a realização destas análises foi montado um estágio de controle de temperatura que promove a circulação de nitrogênio líquido na

região do porta-amostra e mantém o controle de temperatura através de um aquecedor resistivo acoplado a um sistema PID.

Apresentaremos a seguir somente a evolução térmica dos difratogramas de raios X realizadas para o par de amostras Mn_2NiGa crescidas nos substratos $\text{GaAs}(111)$ e $\text{GaAs}(100)$. Nas Figuras 4.8(a) e 4.8(b) apresentamos o conjunto de difratogramas de raios X medidos no intervalo de temperatura de 83 K a 423 K obtidos esquentando as amostras de Mn_2NiGa que foram crescidas sobre os substratos de $\text{GaAs}(111)$ e $\text{GaAs}(100)$, respectivamente. Pode-se observar que, acima da temperatura ambiente, os difratogramas da amostra exibem reflexões de Bragg correspondentes a três variantes austeníticas identificadas como A1, A2 e A3. Identificamos ainda uma estrutura $L2_1$ correspondente à reflexão de Bragg dos planos cristalinos (111) e à contribuição espúria proveniente do porta-amostra (já relatada na Fig. 4.7). As três reflexões de alta temperatura foram interpretadas como sendo associadas com planos (220) de estruturas austeníticas A1, A2 e A3, conforme a Figura 4.8(a). A reflexão adicional em $2\theta = 43.3^\circ$ pode ser associada ao plano (111) da estrutura ordenada $L2_1$ [4.5, 4.6]. Nenhuma das reflexões observadas em alta temperatura pode ser indexada usando reflexões de outras estruturas cristalinas dessa liga relatadas na literatura. Com a diminuição da temperatura, foi possível testar a hipótese das três estruturas cúbicas austeníticas. Cada uma delas deve se transformar sofrendo uma distorção tetragonal, gerando um par de reflexões representativas de estruturas martensíticas. Isso é o caso das reflexões dos pares de reflexões indexadas como $M1/M1^*$, $M2/M2^*$ e $M3/M3^*$. Estas reflexões são associadas aos planos (220) e (202)-(022) da fase martensita; isto é, $M(220)$ e $M^*(202) = M^*(022)$, presentes abaixo da temperatura ambiente com suas intensidades relativas dependendo da temperatura.

A variação de temperatura nos permite observar mudanças nos padrões de XRD que são consistentes com três estruturas austeníticas submetidas à transformação martensítica, cada reflexão de Bragg $A(220)$ divide-se em reflexões distintas $M(220)$ e $M(202)$, as quais são identificadas por M e M^* . Os parâmetros de rede das fases martensíticas e austeníticas identificadas são dados na Tabela 3. Uma razão $c/a = 1,20$ ou $1,19$ foi obtida para cada uma das três variantes cristalográficas que sofrem as transformações martensíticas. Pequenas variações nas razões dos volumes das células austenítica e martensítica são observadas, conforme os valores dados na quinta coluna da Tabela 3. A deformação linear de cada domínio cristalino, definida como $\Sigma = (1/3) (V_M - V_A)/V_A$, é encontrada na sexta coluna da Tabela 3.

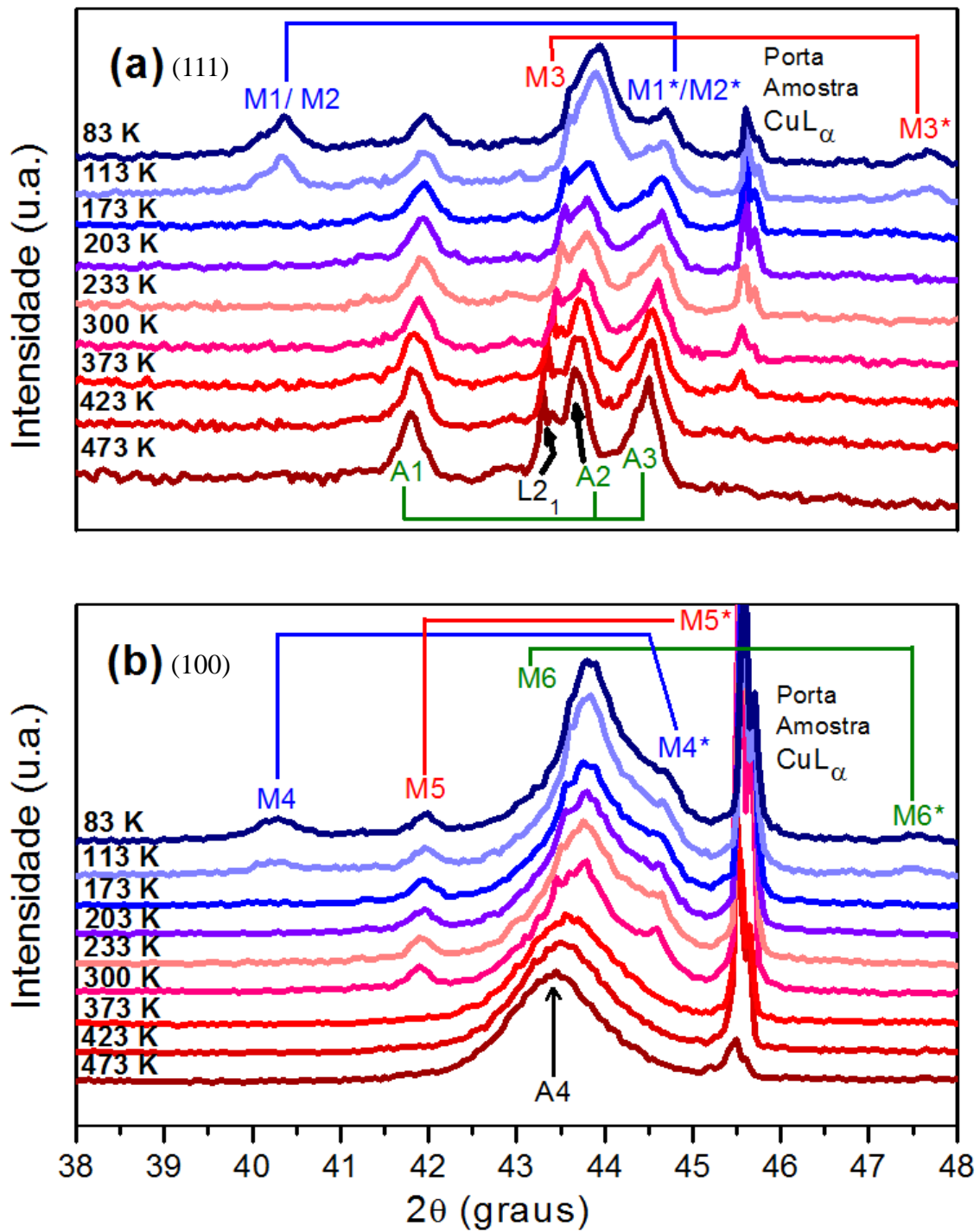


Figura 4.8 Difratomogramas de raios X obtidos para os filmes finos da amostra Mn_2NiGa , crescida sobre substratos (a) GaAs(111) e (b) GaAs(100). As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura entre 83 K e 423 K. A identificação das reflexões de Bragg das estruturas austeníticas (A1, A2, A3 e A4) e martensíticas (M1, M1*, M2, M2*, ..., M6, M6*), bem como, a $L2_1$ é apresentada ao longo do texto.

Na Figura 4.8(b) apresentamos os difratogramas de raios X do filme fino da liga Mn_2NiGa crescida sobre GaAs (100). Nesse caso, observando os difratogramas em função da temperatura, temos reflexões de Bragg representativas de estruturas martensíticas que surgem

em baixas temperaturas. Elas foram nomeadas como pares de componentes M4/M4*, M5/M5* e M6/M6*. Em alta temperatura, é possível interpretar o difratograma com uma estrutura austenítica (A4) cuja intensidade relativa é maior do que as estruturas austeníticas identificadas no difratograma de raios X medido em 473 K na Figura 4.8(a). Essa reflexão denominada por A4 também possui uma grande largura angular, quando comparada as estruturas austeníticas A1, A2 e A3 da Figura 4.8(a). Juntamente a ela se identifica também uma reflexão de Bragg de origem espúria, já identificada e proveniente do suporte de amostras em $2\theta = 45,5^\circ$. Interpretamos a reflexão A4 como uma superposição de variantes austeníticas bastante parecidas, ou mesmo similares, que mediante a diminuição da temperatura se transformam em três estruturas martensíticas condizentes com três pares de reflexões M e M* (M4, M4*, M5, M5*, M6 e M6*). Os parâmetros de rede destas estruturas martensíticas são similares àqueles encontrados no filme crescido sobre o substrato de GaAs(111). Consequentemente, é razoável presumir que este pico A4 é realmente composto de diferentes estruturas austeníticas, as quais se transformam em três estruturas martensíticas em baixas temperaturas. A razão c/a, a mudança de volume e as deformações lineares são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de rede a e c (em nanômetros) medidos à temperatura ambiente para fases austenitas e martensitas bem como valores da razão de c/a , razão do volume de austenita e martensita, e deformação linear observada em filmes finos crescidos sobre os substrato de GaAs.

Substrato GaAs	Austenita	Martensita	Razão c/a	V_A/V_M	ε (%)
(111)	$a_1 = 0.6080$	$a_1 = 0.5846$ $c_1 = 0.7016$	1.20	0.94	+2.24
	$a_2 = 0.5855$	$a_2 = 0.5798$ $c_2 = 0.6958$	1.20	0.86	+5.52
	$a_3 = 0.5743$	$a_3 = 0.5394$ $c_3 = 0.6473$	1.20	1.01	-0.20
(001)	$a_4 = 0.5887$	$a_4 = 0.5840$ $c_4 = 0.6967$	1.19	0.86	+5.52
		$a_5 = 0.5624$ $c_5 = 0.6698$	1.19	0.96	+1.28
		$a_6 = 0.5406$ $c_6 = 0.6449$	1.19	1.08	-2.56

Na Figura 4.8 temos a identificação de estruturas M e M* indicando as variantes martensíticas que surgem durante a transformação estrutural. Nota-se que a semelhança dos

parâmetros de rede das variantes austeníticas e martensíticas acarreta algumas superposições em certas reflexões de Bragg.

Na Figura 4.9 temos uma representação esquemática dessa alteração da estrutura cristalina. Nela se apresenta a célula cúbica da fase austenítica (A), e após as duas estruturas martensíticas (M e M*), decorrente da distribuição dos eixos a e c no plano dos substratos.

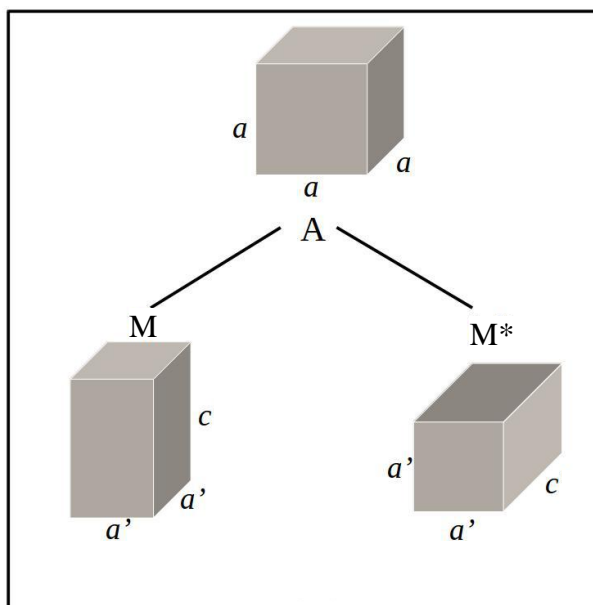


Figura 4.9 Representação esquemática da transformação de fase de austenita (A) para martensita (M e M), mostrando no desenho as variantes que podem ser observadas da estrutura martensítica dependendo de como ocorre o crescimento da variante em questão. As denominações M e M* foram usadas na figura 4.8 representando os planos (202) e (022) dessas variantes martensíticas, conforme observadas através da difração de raios X. O volume tende a ser conservado na transformação martensítica e a transformação da estrutura cristalina ocorre com a elongação de um dos eixos e contração dos restantes que compõe a estrutura cristalográfica.*

As diferentes variantes martensíticas que observamos e identificamos através das análises de difração de raios X podem formar domínios cristalinos cuja interseção ao longo dos planos cristalinos da família $\{110\}$ tendem naturalmente a formar cristais geminados. No transcorrer de transformações martensíticas é comumente observada a conservação do volume. A estrutura passa de cúbica para tetragonal através da elongação de um de seus eixos cristalográficos (eixo c) concomitantemente com o encurtamento dos dois eixos restantes (eixos a). Entretanto, a vinculação da estrutura de cada variante que cresce sobre o substrato pode ser decisiva e a distorção tetragonal ao longo de direções cristalinas diferentes do GaAs pode criar as variantes martensíticas.

Dentro dessa interpretação dos difratogramas de raios X mostrados nas Figuras 4.8(a) e 4.8(b), há coexistência de fases austenítica e martensítica. Partindo do fato que a fase austenita com simetria cúbica ocorre em altas temperaturas e a fase martensita com simetria tetragonal ocorre em temperaturas comparativamente mais baixas, seria esperado em nosso estudo que a amostra ao passar de 80 K para 473 K apresentasse algumas reflexões com intensidade relevante somente em altas temperaturas. Ademais, ao se resfriar o material estas reflexões deveria ter sua intensidade consideravelmente reduzida. Entretanto, isto não ocorre para todas as reflexões de Bragg. Uma possível explicação para este fato pode estar relacionada com a própria deformação sofrida pelo material como um todo (filme e substrato), durante a transformação. O processo de expansão e de contração térmica da liga depositada sobre GaAs, é dependente da diferença entre os coeficiente de expansão térmica linear do substrato e do filme. Assim temos a mudança da fase austenita para martensita e vice-versa que possivelmente sofre influência das tensões geradas devido ao comportamento do substrato. Os coeficientes de expansão térmica linear, determinados a partir de nossos dados experimentais para as fases austeníticas e martensíticas são: $\alpha_A = (2.22 \pm 0.05) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_M = (4.85 \pm 0.46) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectivamente. Em temperatura ambiente, estes valores são mais baixos do que a expansão térmica linear do GaAs, que é $\alpha_{\text{GaAs}} = 5.73 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. No entanto, a magnitude de α_{GaAs} diminui significativamente de 300 K a 80 K, alcançando $\sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ em 80 K [4.7]. Assim, o substrato de GaAs que possui uma espessura da ordem de 1 mm impõe um forte vínculo mecânico ao filme depositado, cuja espessura é da ordem de 62 nm, assim o substrato em baixas temperaturas, dilata menos que as fases martensíticas a ele acopladas mecanicamente, dificultando assim a transformação de fases.

Podemos estimar a tensão residual termicamente induzida no filme em uma dada temperatura T de acordo com a seguinte expressão [4.8]:

$$\sigma = \frac{E \Delta T (\alpha_f - \alpha_{\text{GaAs}})}{1 + \nu} \quad (4.1)$$

onde $\Delta T = (473 - T)$, E e ν são os módulos de Young e taxa de Poisson do filme, respectivamente, α_f é o α_{GaAs} , coeficiente de expansão térmica do substrato e 473 corresponde à temperatura mais alta, em K, atingida pela análise representada na figura 4.8. Substituindo $E = 115 \text{ GPa}$ e $\nu \sim 0.3$, os quais são típicos para ligas policristalinas Ni-Mn-Ga [4.9], obtém-se para a fase austenítica $\sigma \sim -202 \text{ MPa}$ ($\Delta T = 350 \text{ K}$). No caso da martensita, Eq.(1) leva a $\sigma_M \sim +0.6 \text{ MPa}$ para ΔT

Uma possível aproximação para determinar a tensão residual no plano sobre volume específico das fases austeníticas e martensíticas é assumir a distribuição de tensão uniforme no plano do filme (idealmente sem a formação de discordâncias), isto é, o estado de tensão no qual $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_f$ para componentes de tensão ao longo dos principais eixos do filme. A tensão fora do plano é zero ($\sigma_z = 0$). Sobre estas hipóteses, as equações para as deformações no filme podem ser expressas como [4.8]:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \frac{(1-\nu)\sigma_f}{E} \quad (4.2)$$

$$\varepsilon_z = -\frac{2\nu\sigma_f}{E} \quad (4.3)$$

Onde ε_i ($i = x, y$ e z) são as componentes de tensão ao longo dos eixo principais dos filmes. Neste caso, as Equações (4.2) e (4.3) podem ser usadas para estimar a mudança de volume relativo do estado não tensionado (volume V_0) para o tensionado (induzido por tensões térmicas em cada fase) como:

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \approx \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = 2(1 - 2\nu) \frac{\sigma_f}{E} \quad (4.4)$$

A partir da Equação (4.4), encontramos $(\Delta V/V_0) \sim -0.14\%$. Este valor pode ser comparado com a deformação associada com a transição estrutural, e esta mesma deformação, por sua vez, pode ser aproximada pela equação que define a deformação linear de um material policristalino que é dada por:

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{3}\right) \frac{(V_M - V_A)}{V_A} \quad (4.5)$$

Onde V_M e V_A são volumes de células unitárias de estruturas martensíticas e austeníticas, respectivamente e o valor de $1/3$ estabelece a relação entre a deformação do material e a variação do seu volume. A partir da Eq.(4.5) e com os dados fornecidos na Tabela 3 pode-se determinar a deformação sofrida pelos filmes envolvidos neste trabalho. Analisando os valores apresentados na Tabela 3 podemos notar que os filmes experimentam deformações que razoavelmente respeitam a regra de conservação de volume na transição martensítica, perceptível através da razão V_A / V_M . Ademais, os valores encontrados para ε são muito maiores do que aqueles estimados como sendo induzidos pela deformação térmica do GaAs. Assim, encontramos indicativos de que a mudança na tensão no interior dos filmes é devida a tensões entre as fases presentes no filme, decorrentes da transformação de fase em curso. Ou seja, a tensão mecânica entre as fases é devida à rigidez da austenita em comparação com a

martensita. Consequentemente, a competição entre a mudança de volume específico das fases austenitas e martensitas na transformação martensítica pode depender fortemente da orientação dos eixos cristalinos presentes no plano do filme, se o filme crescido guardar relacionamentos epitaxiais com o substrato. Há diferenças entre os difratogramas de raios X dos filmes finos com textura cristalina (110) similar e mesma composição estequiométrica. Isso sugere que a simetria planar dos eixos cristalográficos [110] GaAs pode induzir tensões de caráter ora triaxial ou ora biaxial ao longo dos eixos [110] e [011] das fases austenita e martensita. Qualitativamente, isso pode explicar a formação de variantes de domínios cristalinos com parâmetros de rede muito semelhantes nos filmes crescidos sobre os substratos de GaAs(111) e GaAs(100).

Outro ponto importante na análise estrutural do material refere-se à sua espessura que também figura como um aspecto importante nas caracterizações magnéticas que serão apresentadas posteriormente. Neste trabalho as espessuras dos filmes produzidos foram obtidas a partir de medidas de refletometria de raios X realizadas usando o equipamento *Bruker D8 Advanced Equipaments*, em que se utilizou a radiação K_{α} ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) de uma fonte de Cu. A medida de refletometria da amostra Mn_2NiGa é mostrada na Figura 4.10, onde se determinou o valor de 84 nm de espessura para esse par de filmes. Como todas as amostras foram preparadas com o mesmo tempo de crescimento, com exceção da $\text{Mn}_{1,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Ga}$, essa espessura pode ser considerada igual para os outros dois pares de amostras com composição $\text{Mn}_{1,6}\text{Ni}_{1,4}\text{Ga}$ e $\text{Mn}_{1,8}\text{Ni}_{1,2}\text{Ga}$. Por refletometria, foi possível também se determinar a espessura da amostra $\text{Mn}_{1,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Ga}$ como sendo 64 nm.

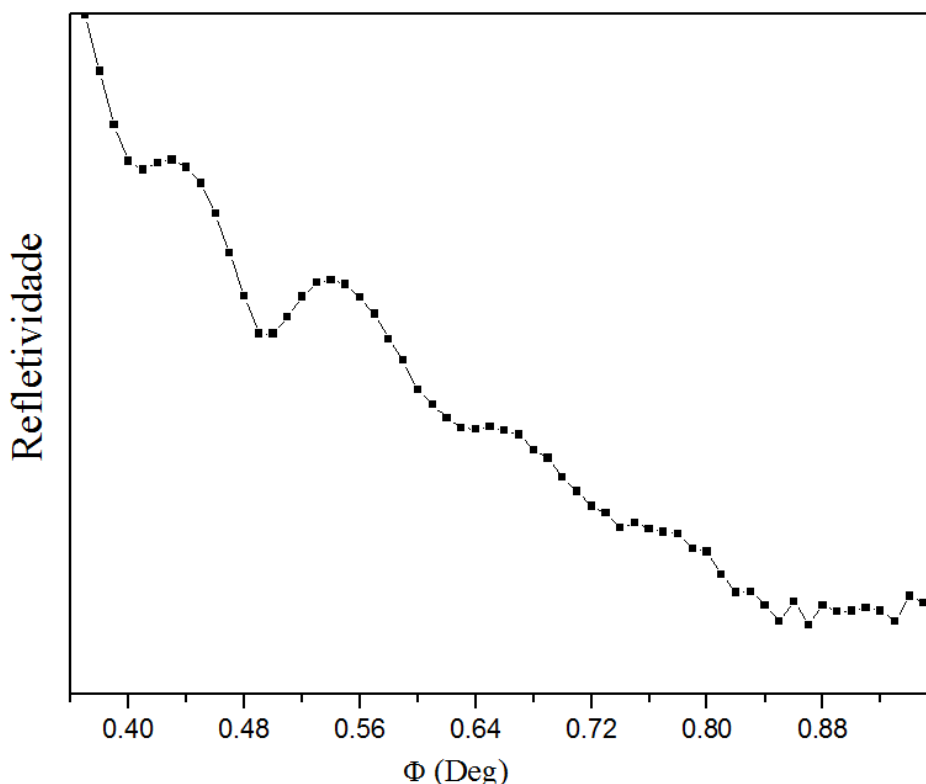


Figura 4.10 Perfil de refletividade de raios X da amostra de filme fino com composição Mn_2NiGa .

A rápida atenuação das franjas de Kiessig no perfil de refletividade mostrado na Fig. 4.10 é indicativa de um filme fino com uma morfologia de superfície bastante rugosa. Em nossa análise acima não levamos em consideração a rugosidade do filme e nem os mecanismos muito prováveis de relaxação mecânica pela formação de discordâncias ao longo de planos geminados e discordâncias espiraladas já observadas em amostras massivas das ligas Ni_2MnGa e mesmo Mn_2NiGa .

4.2.3 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DA LIGA Mn-Ni-GA

As medidas magnéticas foram realizadas usando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) no sistema de medidas PPMS *Evercool II*, fabricado pela *Quantum Design*, instalado no Laboratório de Caracterização Magnética de Materiais da UFPR e também o magnetômetro SQUID-VSM MPMS3 instalado no LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) / UFSCar.

Foram realizadas caracterizações magnéticas em todas as amostras estudadas neste trabalho através de medidas de momento magnético em função do campo magnético aplicado e medidas de momento magnético em função da temperatura usando o protocolo conhecido

por ZFC - FC (*Zero-Field Cooling – Field Cooling*). O sinal diamagnético proveniente do suporte de amostra que contém verniz de fixação da amostra e o substrato de GaAs é da ordem de -10^{-8} emu/Oe. Esse sinal diamagnético independente da temperatura foi retirado de todas as medidas magnéticas apresentadas; isto é, ciclos de histerese magnética (MxH), curvas de magnetização em função da temperatura (MxT) e outras análises.

Na Figura 4.11 apresentamos os ciclos de histerese para a amostra $\text{Mn}_{1,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Ga}$, crescida sobre o substrato de GaAs(100). Os ciclos de histerese magnética desta amostra foram medidos em diferentes temperaturas com o campo aplicado no plano do filme. Esta amostra é a que apresenta a menor concentração de manganês em nosso conjunto de amostras. Ao analisarmos os ciclos MxH identificamos um comportamento tipo ferromagnético (ciclo de histerese aberta) na temperatura de 10 K. A magnetização de saturação tem valores de 16 emu/cm³ ou 2,15 emu/g para 10 K e 9 emu/cm³ ou 1,21 emu/g para 300 K (ver conjunto de dados na Tabela 4). Na literatura é relatado por Liu et al. [4.10] um valor muito mais alto de magnetização de saturação (25 emu/g para 300 K) em amostras monocristalinas tidas como ordenadas química e estruturalmente. Essa primeira constatação dirigiu-nos a admitir a presença de desordem química em nossos filmes finos. A presença de variantes austeníticas e martensíticas por si dificilmente poderia ser a causa única de uma perda tão drástica de magnetização. O fato do Mn ocupar sítios que seriam preferencialmente do Ni e vice-versa, é um tópico a ser retomado nas seções posteriores.

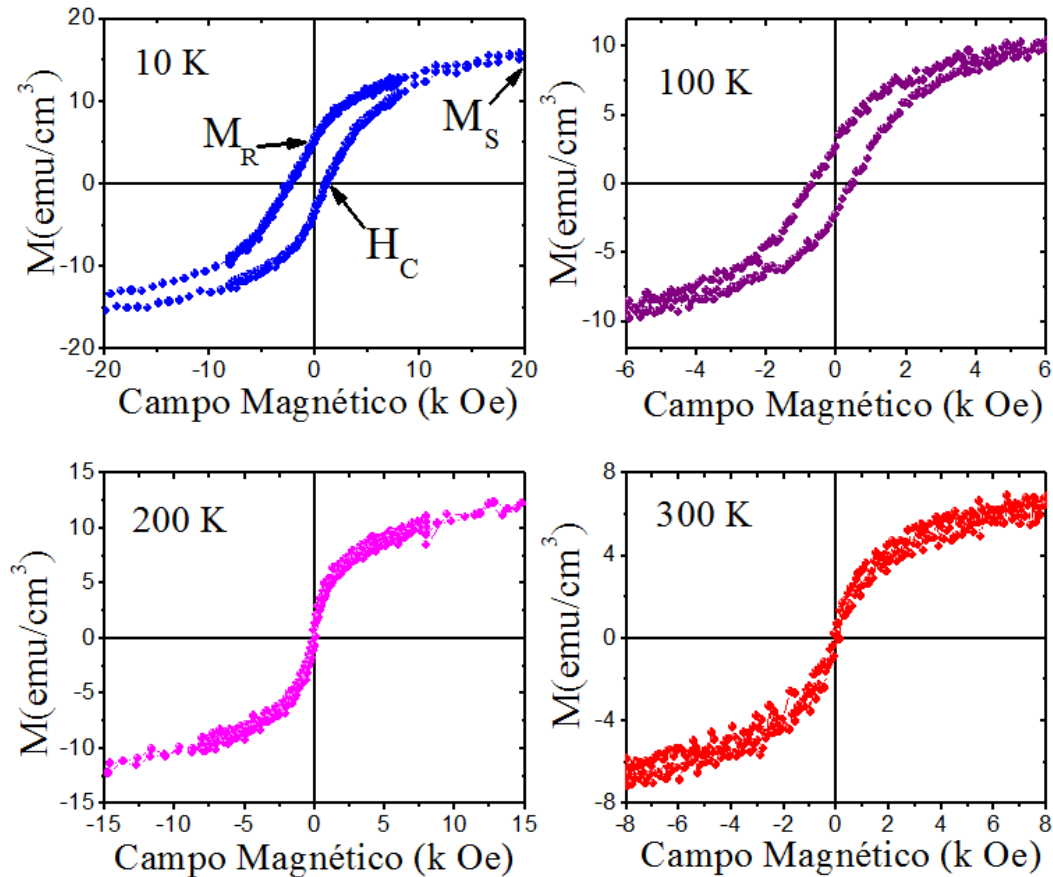


Figura 4.11 Ciclos de histerese magnética medidos em diferentes temperaturas para a amostra $Mn_{1.4}Ni_{1.6}Ga$, crescida sobre substrato de $GaAs(100)$. Esta amostra é a que apresenta a menor concentração de manganês. As medidas foram realizadas com o campo magnético aplicado paralelamente ao plano do filme. Podemos observar nas quatro medidas mostradas nesta figura que os valores de magnetização de saturação (M_S), Magnetização de remanência (M_R) e campo coercivo (H_C) decrescem com o aumento da temperatura.

Na Figura 4.12 apresentamos os ciclos de histerese para a amostra $Mn_{1.4}Ni_{1.6}Ga$, crescida sobre o substrato $GaAs(111)$. Esta amostra forma o par com a amostra da Figura 4.11, sendo que as duas foram crescidas simultaneamente na câmara sob as mesmas condições, tendo como diferença apenas a orientação do substrato. Podemos, portanto observar a influência da orientação do substrato sobre o comportamento magnético do material crescido. Nessa caracterização magnética são observadas diferenças relevantes nos valores de magnetização de saturação e abertura do laço de histerese. Neste caso, podemos observar também a variação da magnetização de saturação em função da temperatura, sendo que esta apresenta sua maior magnitude na temperatura de 10 K, bem como, o caráter ferromagnético (laço de histerese mais aberto).

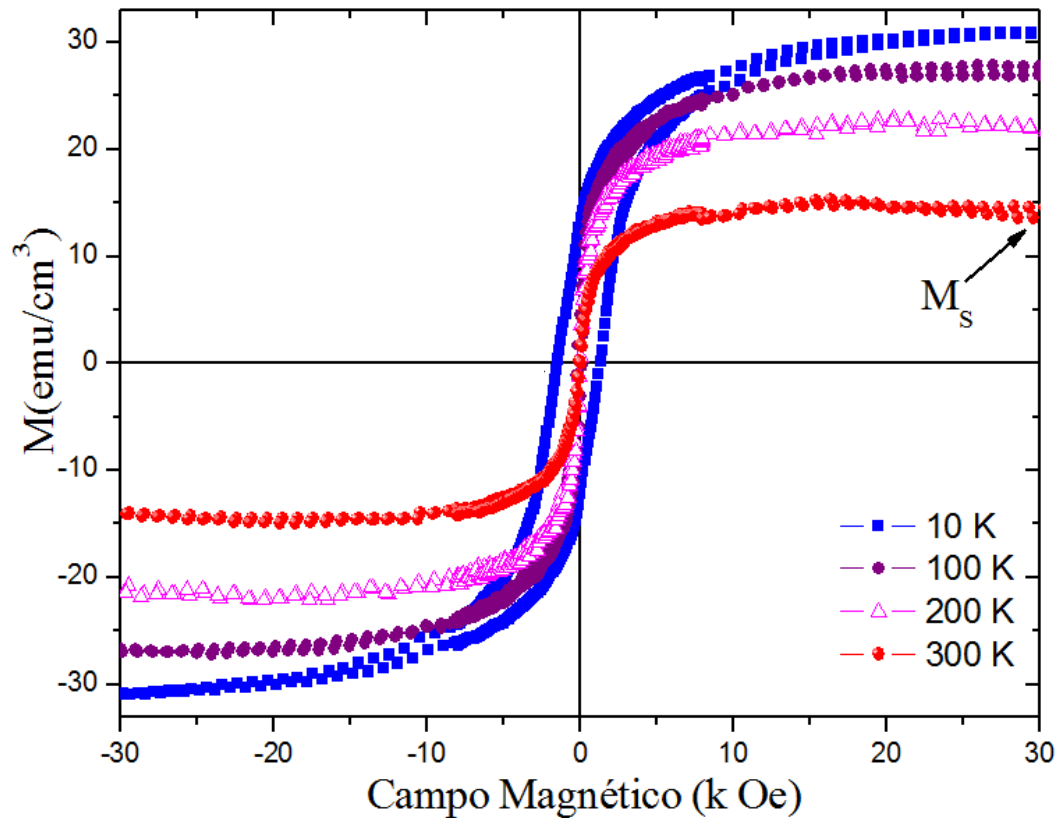


Figura 4.12 Ciclos de histerese magnética medidos em diferentes temperaturas para a amostra $\text{Mn}_{1.4}\text{Ni}_{1.6}\text{Ga}$ crescida sobre o substrato de $\text{GaAs}(111)$. Esta amostra pode ser comparada diretamente com a amostra da figura 4.11, pois foi crescida nas mesmas condições tendo como diferença apenas a orientação do substrato. As medidas foram realizadas com o campo magnético aplicado paralelamente ao plano do filme.

Na Figura 4.13 temos a caracterização da amostra $\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{1.4}\text{Ga}$ em que a maior temperatura da célula de efusão do Mn produz liga com maior concentração de Mn que as apresentadas nas Figuras 4.11 e 4.12. Nestas medidas podemos observar novamente o comportamento ferromagnético do material, de forma mais pronunciada nas temperaturas de 10 K e 100 K. Também é possível notar, devido à escala de campo magnético escolhida, uma forte assimetria nos valores de campos coercivos (H_C). Esse fato foi observado em todas as amostras medidas e é um efeito de polarização de troca (*exchange bias effect*). Esse assunto será retomado a seguir.

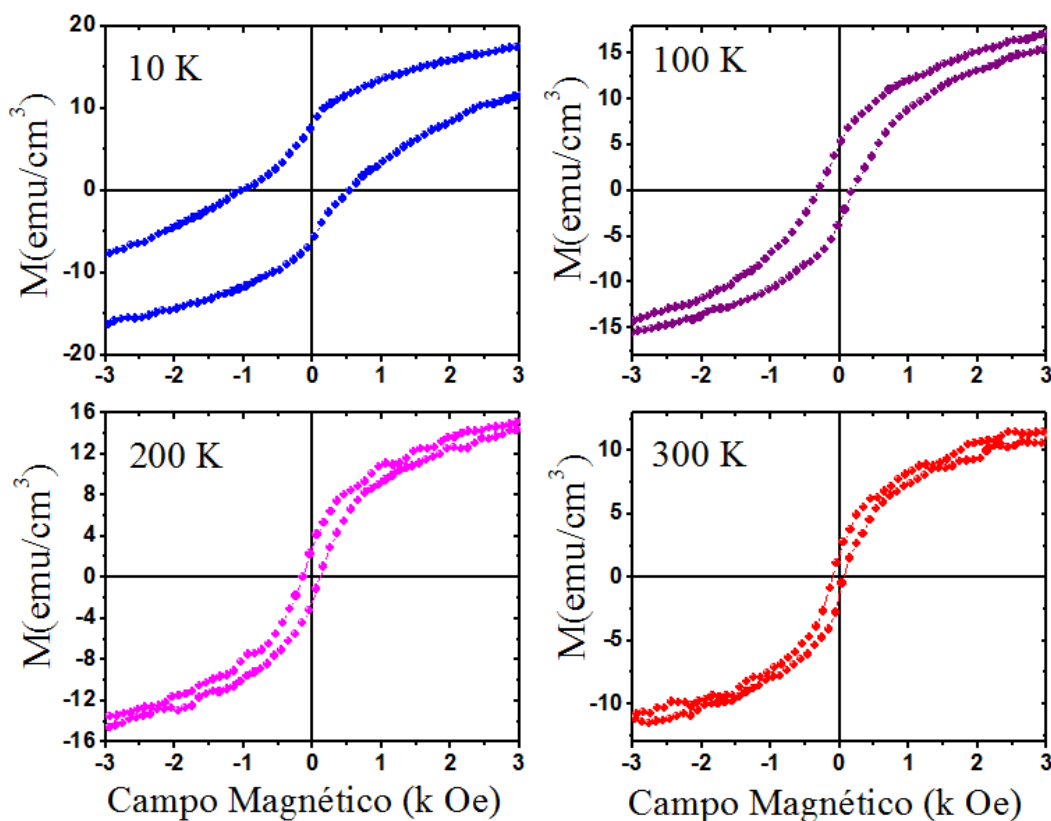


Figura 4.13 Ciclos de histerese magnética medidos em diferentes temperaturas para a amostra $\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{1.4}\text{Ga}$, crescida sobre substrato de GaAs(100). As medidas foram realizadas com o campo magnético aplicado paralelamente ao plano do filme. Nesta medida podemos observar um caráter ferromagnético do material mais proeminente nas temperaturas de 10 e 100 K.

Na figura 4.14 temos os ciclos de histerese para a amostra Mn_2NiGa que foi crescida sobre substrato de GaAs(100). Neste grupo de medidas podemos observar um comportamento ferromagnético com abertura do ciclo de histerese em todas as temperaturas medidas, diferentemente do observado em medidas anteriores (Figuras 4.11-4.13). Os valores de magnetização de saturação são 19 emu/cm³ ou 2,53 emu/g para 10 K e 9 emu/cm³ ou 1,2 emu/g para 300 K, esses valores são mais baixos do que os relatados na literatura para amostras similares de materiais massivos. A razão disso é inibir a reatividade química de nossos filmes com o GaAs. Há inúmeras evidências de reatividade química entre Mn e GaAs na literatura. Neste trabalho, baseamo-nos em resultados experimentais de estudos realizados em nosso próprio grupo relativos à reatividade Mn com GaAs [4.11], formação de ligas MnGa sobre GaAs [4.12] e ligas Ni_2MnGa sobre GaAs [4.13]. Parte dos resultados experimentais desses estudos encontram-se publicados em periódicos científicos [4.14; 4.15; 4.16].

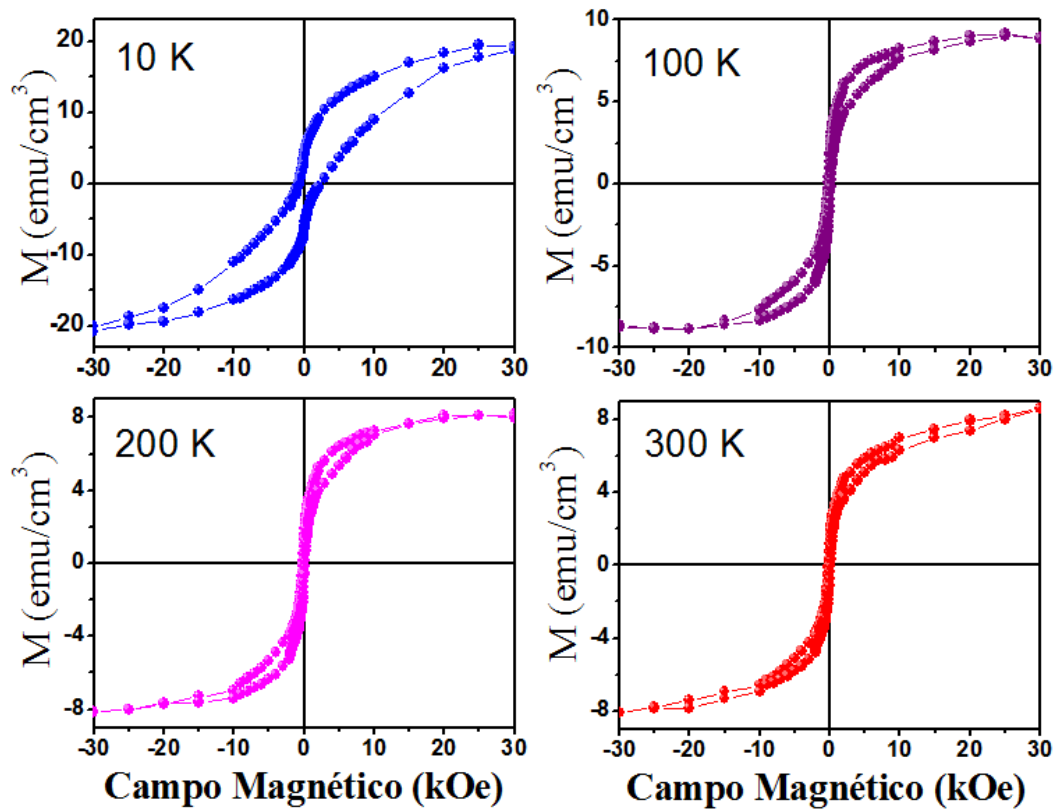
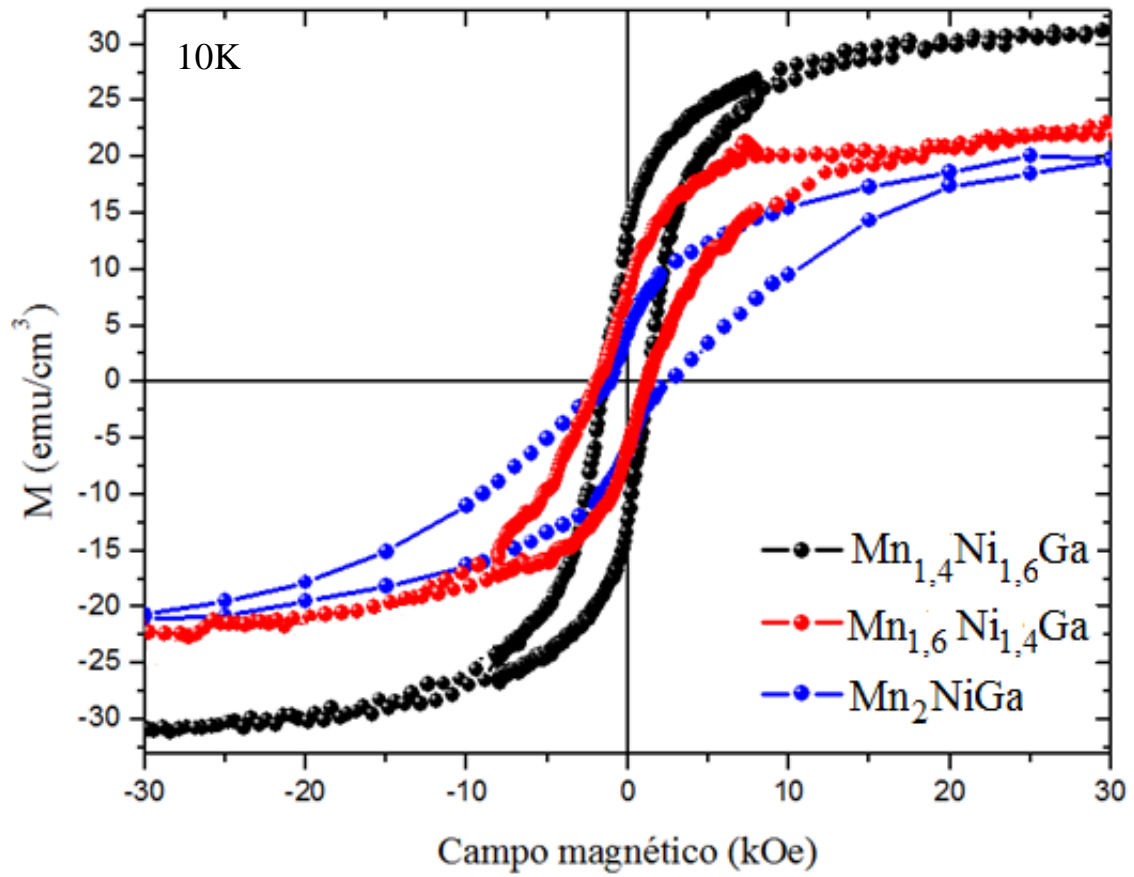


Figura 4.14 Ciclos de histerese magnética medidos em diferentes temperaturas para a amostra Mn_2NiGa , crescida sobre substrato de $GaAs(100)$. As medidas foram realizadas com o campo magnético aplicado paralelamente ao plano do filme. O caráter ferromagnético do material pode ser percebido em todas as temperaturas. Essa amostra Mn_2NiGa possui a maior quantidade do elemento Mn dentre as estudadas aqui.

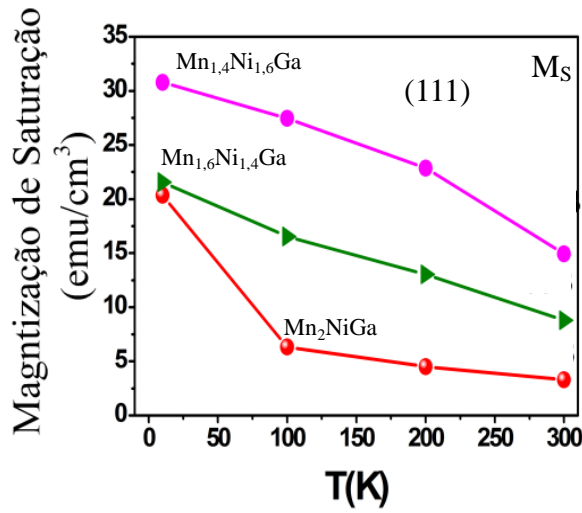
Das medidas de magnetização versus campo magnético aplicado podemos realizar uma análise comparativa em relação ao valor da magnetização de saturação em função do conteúdo de manganês na liga. Na Figura 4.15(a) são apresentadas curvas $M \times H$, todas medidas em 10 K para três amostras $Mn_{1,4}Ni_{1,6}Ga$, $Mn_{1,6}Ni_{1,4}Ga$ e Mn_2NiGa . Nas Figuras 4.15(b) e 4.15(c) temos a apresentação dos valores das magnetizações de saturação retirados das medidas experimentais feitas no grupo de amostras crescidas sobre substratos de $GaAs(111)$ e $GaAs(001)$, respectivamente. Observamos nos gráficos mostrados das Figura 4.15(b) e 4.15(c) que as amostras com maior conteúdo de Mn possuem o menor valor da magnetização de saturação. Na Figura 4.15(b) observamos uma diminuição da magnetização de saturação para as amostras $Mn_{1,4}Ni_{1,6}Ga$, $Mn_{1,6}Ni_{1,4}Ga$ e Mn_2NiGa . A mesma conclusão pode ser obtida a partir da Figura 4.15(c), onde também temos uma diminuição da magnetização de saturação para as amostras $Mn_{1,6}Ni_{1,4}Ga$ e Mn_2NiGa . Esta constatação encontra respaldo em resultados apresentados na literatura de ligas Mn-Ni-Ga, onde conforme ocorre o aumento do conteúdo de Mn na liga temos a diminuição da magnetização de

saturação. Esse resultado é relatado experimentalmente [4.4, 4.10] e há trabalhos teóricos usando cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional densidade que explicam esse resultado com a passagem de um estado fundamental ferromagnético no Ni_2MnGa para um estado fundamental ferrimagnético no Mn_2NiGa [4.17 – 4.19]. No entanto, a ocupação dos sítios atômicos na estrutura cristalina tipo Heusler ou tipo Heusler inversa e a configuração dos momentos magnéticos nesses sítios atômicos é ainda controversa, independentemente de já haverem sido realizadas medidas de difração de nêutrons [4.20]. Uma discussão mais aprofundada sobre o momento magnético total em nossas amostras encontra-se no manuscrito submetido que está no Anexo II ao final desta tese.

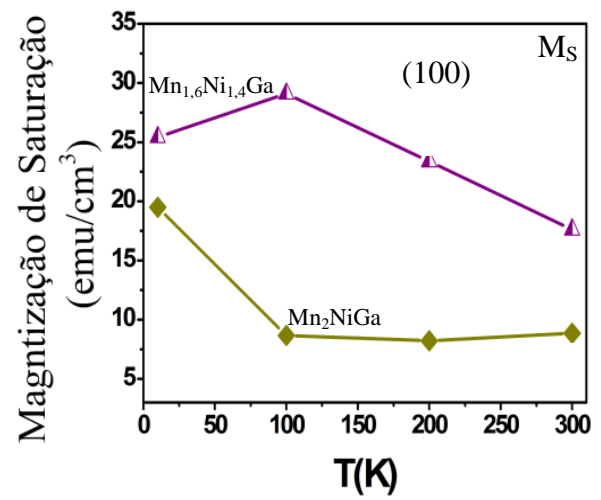
Na Tabela 4 apresentamos uma relação dos valores de magnetização de saturação (M_s) e de campo coercivo (H_C) obtidos experimentalmente. Os valores de H_C apresentados exibem em alguns casos uma assimetria em seus valores positivo e negativo. Esta assimetria diminui conforme a temperatura aumenta. Na Tabela 4 são apresentados valores de H_C simetrizados adotando a definição $H_C = (H_C^+ + H_C^-)/2$, onde os sinais + e - referem-se aos valores positivos e negativos observados. Inserimos também um valor de campo magnético que reflete a assimetria ou deslocamento do ciclo de histerese em relação ao campo magnético nulo, $H_{EB} = (H_C^+ - H_C^-)/2$. Os valores de H_{EB} e H_C lançados na Tabela 4 foram obtidos após realizar a correção dos valores de campo magnético pelos campos remanentes residuais persistentes nas bobinas supercondutoras. Os valores dos campos remanescentes residuais para descarregamento de campos magnéticos de 5 T até zero são inferiores 37 Oe. Adotado esse cuidado, foram desconsiderados pequenos valores de H_{EB} observados nos ciclos $M \times H$ medidos em 100 K, 200 K e 300 K. A tendência dos valores dos campos coercitivos com a temperatura é melhor visualizada na Figura 4.16. A assimetria do ciclo de histerese em relação a origem $H = 0$ pode ser percebida de forma mais clara na Figura 4.17. Nota-se que uma substancial assimetria com deslocamento do ciclo de histerese em relação ao campo magnético nulo em 10 K diminui drasticamente com o aumento da temperatura.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.15 (a) Ciclos de histerese medidos em 10 K para três amostras $\text{Mn}_{1.4}\text{Ni}_{1.6}\text{Ga}$, $\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{1.4}\text{Ga}$ e Mn_2NiGa , todas crescidas sobre substrato de GaAs(111). Gráficos da magnetização de saturação em função da temperatura para todas as amostras foram crescidas sobre substratos (b) GaAs(111) e (c) GaAs(001).

Tabela 4 Valores de M_S e H_C das amostras produzidas neste estudo. Utilizamos as definições de campo coercivo H_C e de campos de exchange bias H_{EB} explicados no texto. Foram subtraídos dos valores do campo remanescente residual das bobinas supercondutoras. Os valores de H_{EB} acima de 10 K foram desconsiderados porque se encontram dentro da faixa dos campos remanescentes residuais.

	M_S (emu/cm ³)				H_C (Oe)				H_{EB} (Oe)			
GaAs 100	10 K	100 K	200 K	300 K	10 K	100 K	200 K	300 K	10 K	100 K	200 K	300 K
Mn _{1,4} Ni _{1,6} Ga	16	13	14	9	1700	610	130	120	+570	-	-	-
Mn _{1,6} Ni _{1,4} Ga	25	29	23	18	785	275	130	100	-245	-	-	-
Mn ₂ NiGa	19	9	8	9	1540	140	110	75	+820	-	-	-
	M_S (emu/cm ³)				H_C (Oe)				H_{EB} (Oe)			
GaAs 100	10 K	100 K	200 K	300 K	10 K	100 K	200 K	300 K	10 K	100 K	200 K	300 K
Mn _{1,4} Ni _{1,6} Ga	31	27	23	15	1390	130	30	60	+80	-	-	-
Mn _{1,6} Ni _{1,4} Ga	22	16	13	9	1570	575	125	195	-280	-	-	-
Mn _{1,8} Ni _{1,2} Ga	42	29	19	19	495	90	5	5	+245	-	-	-
Mn ₂ NiGa	20	6	4	3	1820	330	365	275	+670	-	-	-

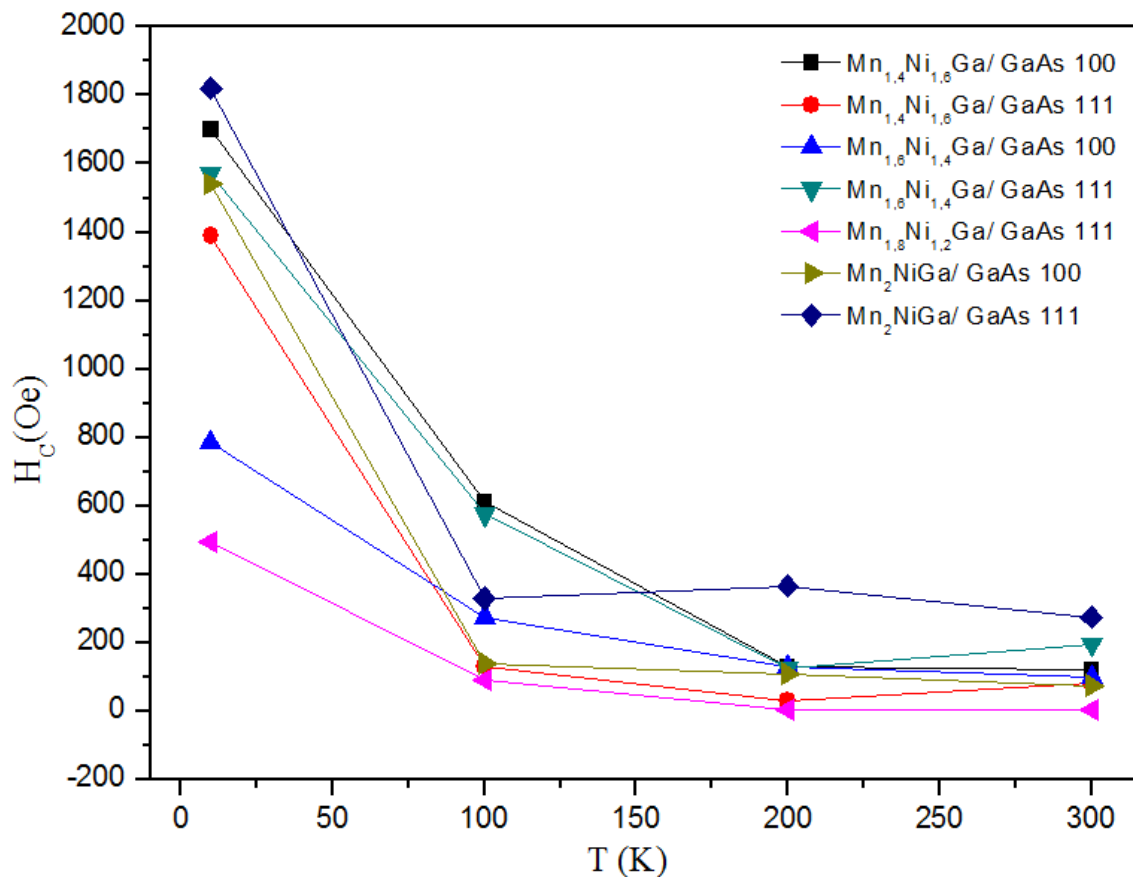


Figura 4.16 Gráfico dos campos coercivos (H_C) coletados nos ciclos de histerese medidos nas amostras crescidas em substrato de GaAs(100) e GaAs(111) com composição Mn_{1,4}Ni_{1,6}Ga, Mn_{1,6}Ni_{1,4}Ga, Mn_{1,8}Ni_{1,2}Ga. Podemos observar a forte diminuição dos valores de H_C com o aumento da temperatura.

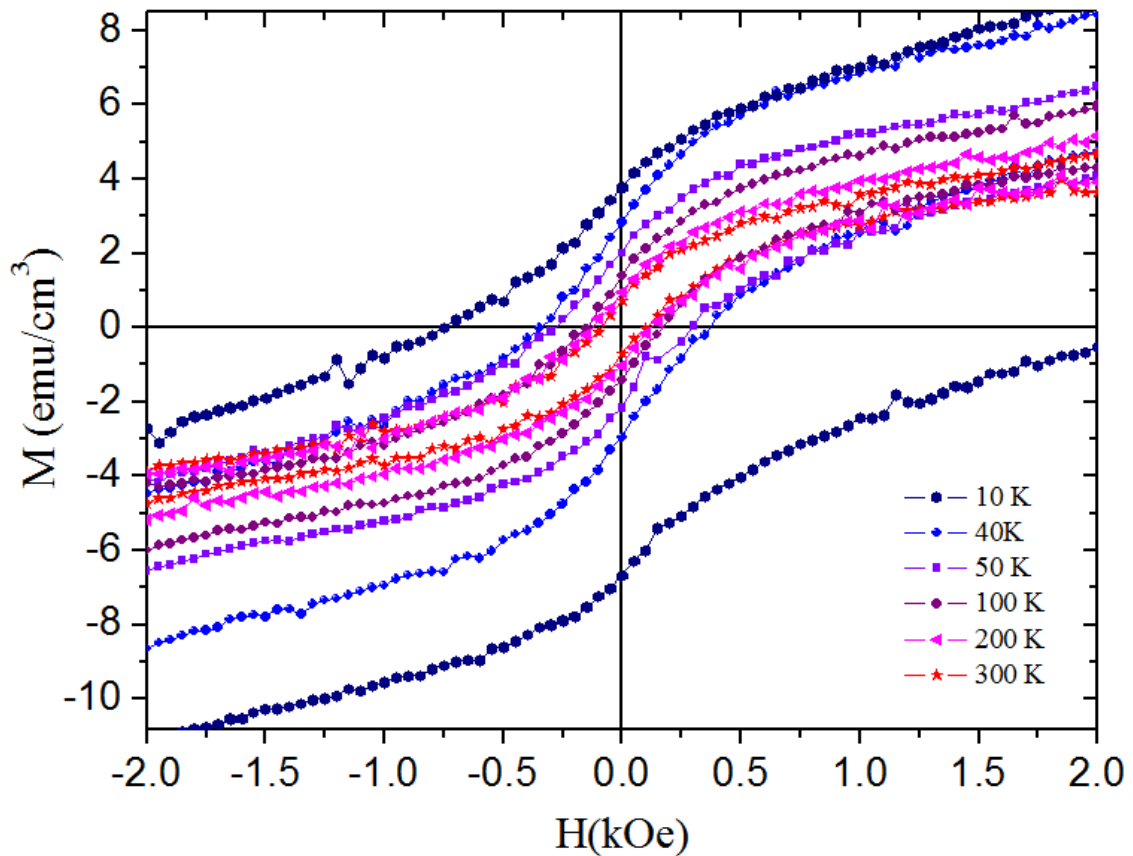


Figura 4.17 Detalhe interno dos ciclos de histerese magnética medidos em diversas temperaturas para amostra Mn_2NiGa , crescida sobre substrato de $\text{GaAs}(100)$. O campo magnético é aplicado no plano do filme.

A observação de significativos deslocamentos em direção a campos magnéticos positivos e negativos (direção de aplicação de campo magnético inicial e de reversão do mesmo, respectivamente) nos ciclos de histerese magnética em 10 K é uma assinatura da manifestação de fenômenos de acoplamento de troca (*exchange bias*) na fase martensítica. O *exchange bias* convencional é negativo, sendo descrito através do acoplamento magnético interfacial entre um ferromagneto e um antiferromagneto. O *exchange bias* reverso ou positivo é descrito através do acoplamento magnético interfacial entre um ferromagneto e um ferrimagneto (verificar anexo II). Assim, a presença desses campos de *exchange bias* H_{EB} indicam a presença de heterogeneidade magnética nas amostras; isto é, regiões dos filmes onde predominam interações antiferromagnéticas entre momentos magnéticos e regiões onde predominam interações ferro- ou ferrimagnéticas entre os momentos magnéticos. Aparentemente, a fase tetragonal martensítica é estabilizada em 10 K e favorece a observação dessas interações magnéticas. Em mais altas temperaturas, a presença da fase cúbica austenítica retida (usando o termo usado em metalurgia) torna mais aleatória as flutuações das interações magnéticas, diminuindo assim a probabilidade de formação de interfaces ferri/ferromagnéticas e antiferro/ferromagnéticas nas amostras. De qualquer forma, esta

interpretação dos resultados remete-nos a fortemente a admitir a existência de desordem química em nossas amostras.

Nas ligas Mn-Ni-Ga que são a rigor ferrimagnéticas, o chamado acoplamento de intercâmbio (*exchange bias*) [4.21] foi observado e descrito como consequência de flutuações de acoplamento magnético devido à desordem química que geram regiões onde predominam ordens antiferromagnética e ferromagnética. O acoplamento magnético entre regiões onde predominam esses dois ordenamentos magnéticos geram o ancoramento magnético da região com ordem ferromagnética frente à reversão do campo aplicado.

Continuando nossa caracterização magnética apresentamos agora as magnetizações medidas em função da temperatura usando o procedimento ZFC e FC para o conjunto de amostras. O protocolo ZFC-FC consiste em duas etapas. Na etapa ZFC a amostra primeiro deve ser resfriada sem campo magnético aplicado a partir de uma temperatura desejada, em seguida um campo magnético é aplicado e os dados de momento magnético são registrados durante o aquecimento. Na etapa FC, os dados são registrados durante o resfriamento da amostra sob esse mesmo campo magnético. As medidas ZFC-FC visam determinar irreversibilidades magnéticas nas amostras. O campo magnético de resfriamento pode ter qualquer valor, mas usualmente são aplicados campos magnéticos superiores ao campo coercitivo (necessário para a nucleação e a movimentação de paredes de domínios) e inferiores ao campo magnético de saturação (necessário para o alinhamento completo da magnetização com o campo externo). Portanto, é recomendável executar as medidas de ciclos de histerese ($M \times H$) antes das medidas de magnetização versus temperatura ($M \times T$) usando o protocolo ZFC-FC. Adotamos aquecer as amostras até 400 K com o objetivo reduzir efeitos de memória de estados magnéticos prévios da amostra. Após, baixa-se a temperatura até 10 K e só então se aplica um campo magnético, denominado H_{FC} . Medimos então o momento magnético aumentando a temperatura de 10 a 400 K numa taxa de 2 K/min. Na curva FC, a amostra é mantida no mesmo campo magnético H_{FC} e mede-se o momento magnético enquanto a temperatura é novamente reduzida de 400 K para 10 K na mesma taxa de 2 K/min.

Na Figura 4.18 mostramos medidas ZFC-FC de um conjunto de nossas amostras cujas diferenças entre elas residem no teor de Mn e na orientação do substrato em que foram crescidas. Na Figura 4.18(a) e 4.18(b) temos o par de amostras $Mn_{1,6}Ni_{1,4}Ga$ crescidas sobre substrato de GaAs(100) e GaAs(111). Em todas as medidas apresentadas na Figura 4.18 o campo H_{FC} aplicado é de 500 Oe. Nas Figuras 4.18(a) e 4.18(b) identificamos a temperatura de transição magneto-estrutural (T_m) da fase austenítica para martensítica em torno de 213 K e

125 K, respectivamente. Essas temperaturas correspondem ao valor de máximo da curva ZFC. A temperatura de irreversibilidade magnética (T_{irr}) correspondente à bifurcação entre as curvas ZFC e FC é aproximadamente 257 K na Figura 4.18(a) e 127 K na Figura 4.18(b). Na Figura 4.18(c) e 4.18(d) temos amostras Mn_2NiGa crescidas sobre substrato de GaAs (100) e de GaAs(111), respectivamente. Nestas duas amostras temos temperaturas de irreversibilidade magnética de 231 K e 239 K. No entanto, as transformações magneto-estruturais são pouco pronunciadas. Particularmente, destaca-se um súbito aumento das magnetizações FC dessas amostras quando a temperatura diminui abaixo de 70 K. Esse comportamento é indicativo de um ordenamento magnético específico de momentos magnéticos na fase martensítica, onde verificamos previamente a presença de efeitos de *exchange bias*. Os valores de temperatura de Curie (T_C) para todas as medidas apresentadas na Figura 4.18 foram estimadas usando o método de extrapolação de regimes assintótico (*kink*). Observamos que T_C encontra-se na faixa de 320 a 385 K.

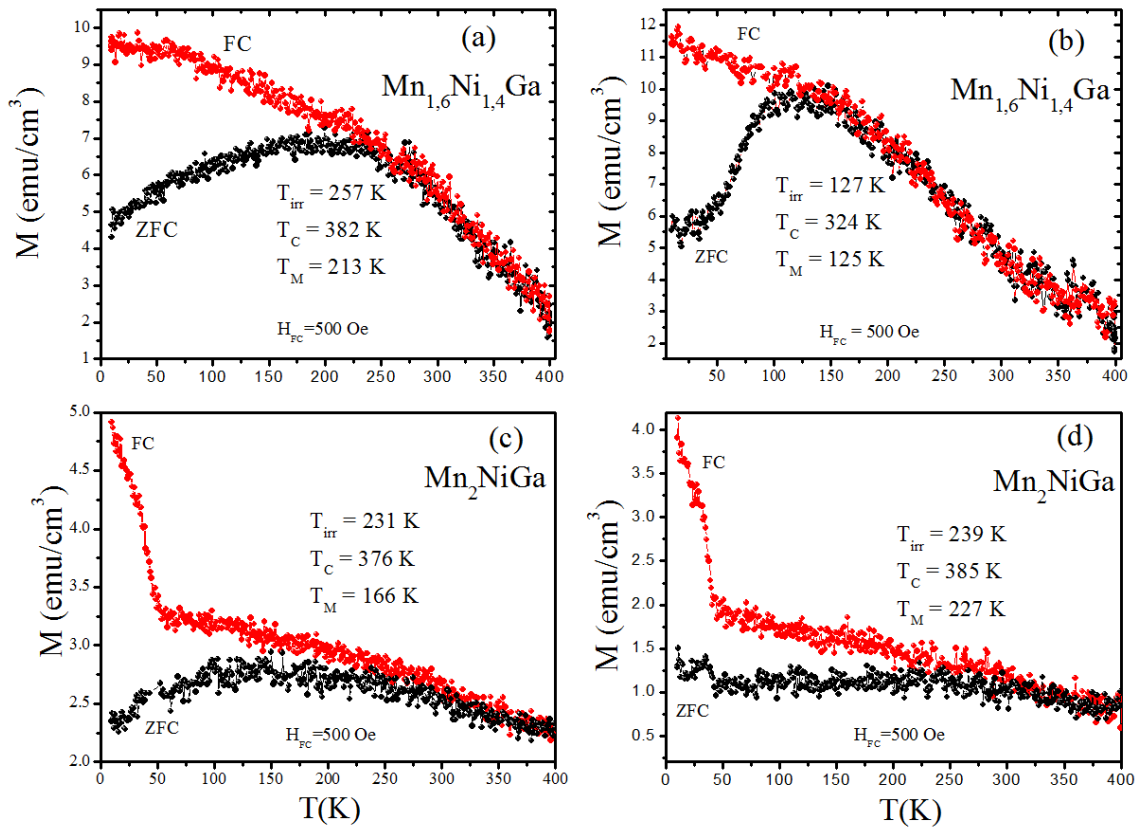


Figura 4.18 Curvas de magnetização ZFC-FC com aplicação de campo magnético de resfriamento de 500 Oe no plano dos filmes. As diferenças entre as amostras apresentadas residem no teor de Mn e na orientação do substrato. Em (a) e (b) temos as amostras $Mn_{1.6}Ni_{1.4}Ga$ crescidas sobre substrato de GaAs(100) e GaAs(111), respectivamente. Em (c) e (d) temos as amostras Mn_2NiGa crescidas sobre substrato de GaAs(100) e GaAs(111), respectivamente.

Na Figura 4.19 apresentamos uma curva de magnetização versus temperatura no protocolo ZFC e FC para a amostra $\text{Mn}_{1,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Ga}$, crescida sobre substrato de GaAs(111), usando um campo mais alto do que os apresentados na Figura 4.18, nesse caso temos $H_{\text{FC}} = 5$ kOe. Observamos uma redução da irreversibilidade magnética e a transição magneto-estrutural não é observada de forma tão clara como na figura anterior. Nesse caso, vemos mais evidenciada a transição da fase magnética para a fase paramagnética que está associada à temperatura de Curie (T_C).

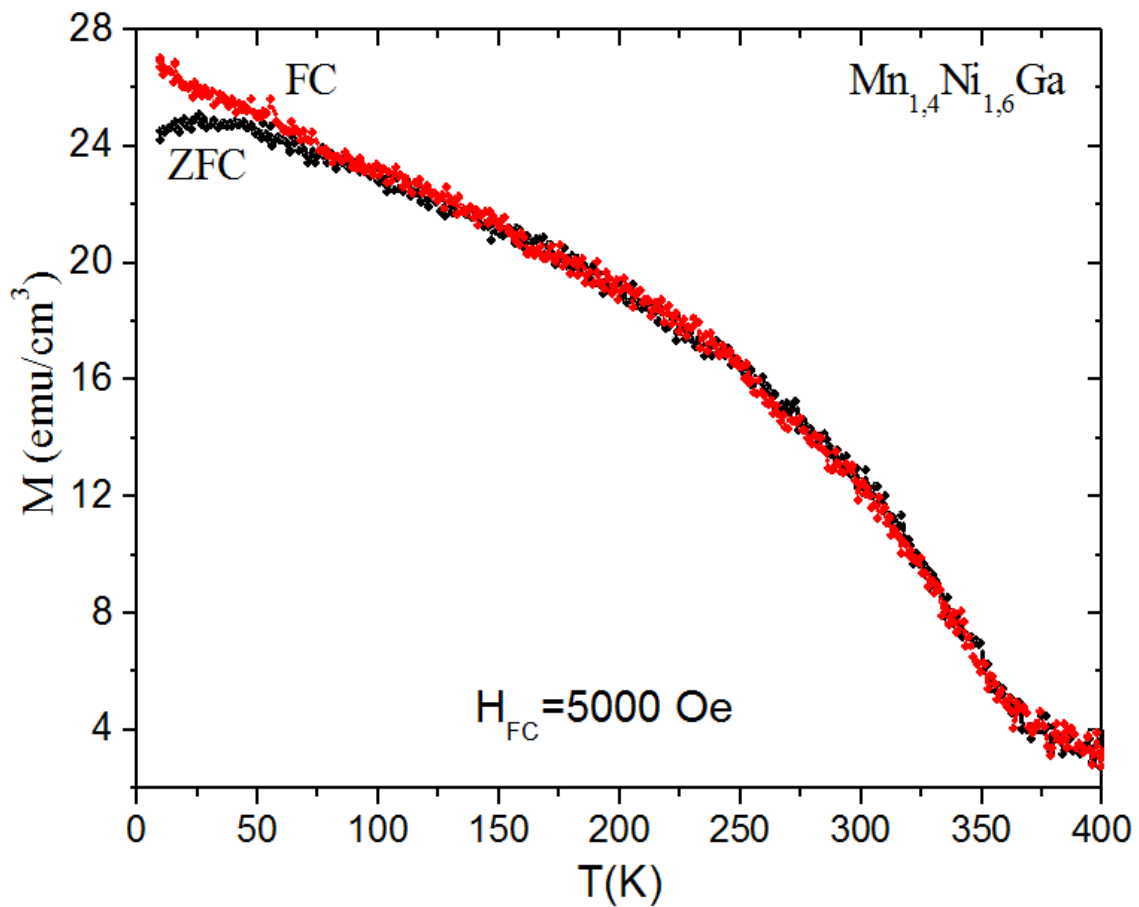


Figura 4.19 Curva de magnetização versus temperatura medida usando o protocolo ZFC e FC para a amostra $\text{Mn}_{1,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Ga}$, crescida sobre substrato de GaAs(111) usando um campo de $H_{\text{FC}} = 5$ kOe. A irreversibilidade magnética ocorre na faixa de 75 K enquanto a transição da fase magnética para a fase paramagnética é estimada em temperatura ao redor de 370 K.

No conjunto de gráficos mostrados na Figura 4.20 apresentamos uma análise que visa relacionar as caracterizações estrutural e magnética. Na Figura 4.20(a) e 4.20(b) temos a reapresentação dos resultados mostrados na Figura 4.8, referentes à difração de raios X da amostra Mn_2NiGa sob a condição de resfriamento e posterior aquecimento do material enquanto a medida era realizada. Destacamos agora o comportamento das intensidades relativas das reflexões M5 e M2 (Figuras 4.20(c) e 4.20(d), respectivamente) e os intervalos

de temperatura onde as irreversibilidades magnéticas apresentam uma alteração mais brusca, sendo que isto ocorre em presença de campos de resfriamento superiores aos campos coercitivos das amostras (Figuras 4.20(c) e 4.20(d), respectivamente). Nessa figura buscamos estabelecer uma correlação entre a transformação martensítica e o comportamento magnético das amostras estequiométricas Mn_2NiGa . Claramente, esta correlação mostra-se fraca no caso dos nossos filmes finos.

Um elevado efeito de memória de forma é conhecido nas amostras massivas, cristalinas e ordenadas (mediante prolongados tratamentos térmicos), conforme é relatado no capítulo de introdução dessa tese. Nossos resultados indicam que o efeito de memória de forma mostra-se bastante atenuado no caso de amostras cristalinas altamente texturizadas, mas com a presença de variantes cristalográficas com forte indicativo de formação por vinculação epitaxial aos substratos de GaAs.

Na Figura 4.20(c) e (d) observamos a variação da intensidade relativa (intensidade normalizada pela intensidade do difratograma medido em 83 K) entre temperaturas de 83 K até 300 K para as reflexões M5 e M2, respectivamente. Os gráficos tridimensionais mostrados em (a) e (b) tem como objetivo reapresentar a transformação estrutural pela qual passa o material, que adota a fase martensítica em baixas temperaturas e a fase austenítica em alta temperatura. Nos gráficos 4.20(e) e (f) são exibidos os comportamentos magnéticos das respectivas amostras. Para as duas reflexões M2 e M5, a fração martensítica mostra uma transição brusca com a intensidade zerada em temperaturas diferentes. Podemos perceber que a temperatura de irreversibilidade magnética nessas amostras encontra-se na mesma faixa de temperatura da mudança das frações martensíticas. Lembrando que a ramificação ZFC-FC decorre de irreversibilidades magnéticas que são afetadas pelas transformações martensíticas em tais ligas, é esperado dessa forma que a temperatura de bifurcação (T_{irr}) esteja associada com as mudanças estruturais.

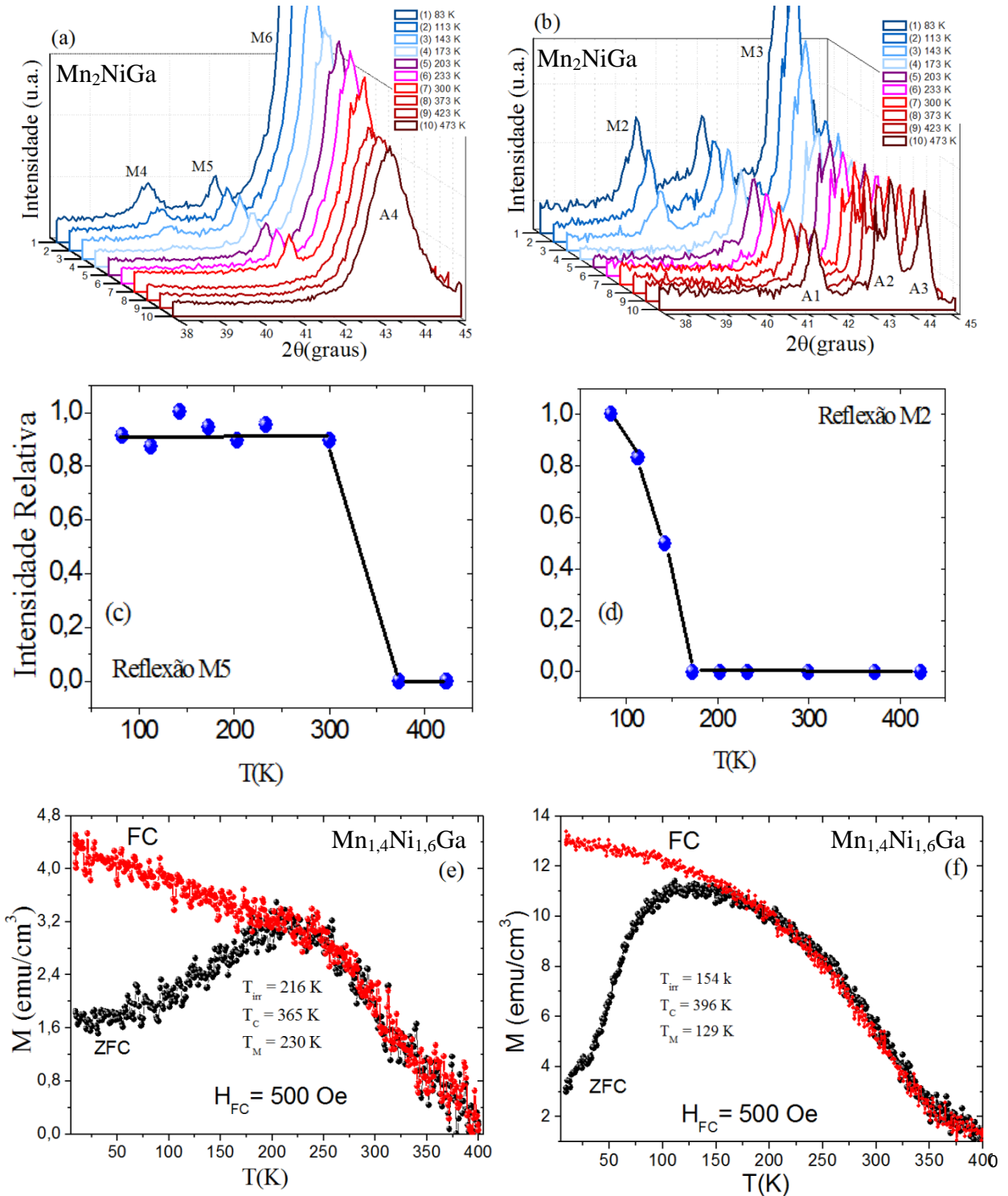


Figura 4.20 (a) e (b) Difrátogramas de raios X na faixa de temperatura de 83 K a 423 K obtidos para os filmes finos duas amostras Mn₂NiGa crescida sobre GaAs (111) e GaAs (100), respectivamente. Em (c) e (d) temos as intensidades relativas das reflexões martensíticas M5 e M2 respectivamente para as mesmas amostras Mn₂NiGa apresentadas em (a) e (b) acima. Por fim, em (e) e (f) mostramos as curvas de magnetização versus temperatura medidas no protocolo ZFC-FC para as respectivas amostras Mn_{1.4}Ni_{1.6}Ga. As transformações de fase monitorada pela difração de raios X e as irreversibilidades magnéticas obtidas por magnetometria por amostra vibrante exibem regiões de temperatura com variações acentuadas semelhantes.

Retornamos agora à questão dos valores baixos da magnetização de saturação observados em nossos filmes finos comparativamente às amostras massivas. Nesse ponto visamos à distância entre os átomos de Mn e os seus primeiros vizinhos nas fases martensítica e austenítica. Na figura 4.21 apresentamos uma estrutura produzida no programa VESTA [4.22], para a estrutura austenítica observada. Esta estrutura foi montada usando os parâmetros de rede estruturais extraídos a partir das medidas de difração de raios X que são apresentados na Tabela 3. Na Figura 4.21 temos uma estrutura austenítica, cúbica, com parâmetro de rede $a = b = c = 0,6080$ nm que reproduz a estrutura denominada por A4 na Tabela 3. A partir de estruturas como estas, foram determinadas utilizando recursos do próprio programa, as distâncias entre os átomos de Mn e Ni localizados na estrutura cristalina. Estas separações interatômicas entre sítios de Mn e Ni são apresentadas na Tabela 5. Nela incluímos também duas estruturas martensíticas (M1 e M6) e três austeníticas (A1, A3, A4), que correspondem às estruturas com parâmetros de rede limítrofes dentre os valores lançados na Tabela 3. Na apresentação dos dados da Tabela 5, temos o parâmetro de rede de cada estrutura, a distância do Mn ao sítio do Ni e, por fim, a razão entre essa mesma distância e o parâmetro de rede de cada estrutura. O valor apresentado na última coluna tem como objetivo servir de comparação com o resultado relatados por S.W. D'Souza et al. [4.18] quando ele relaciona esta razão R/a com o parâmetro de interação de troca magnética J_{ij} (ver Figura 4.22).

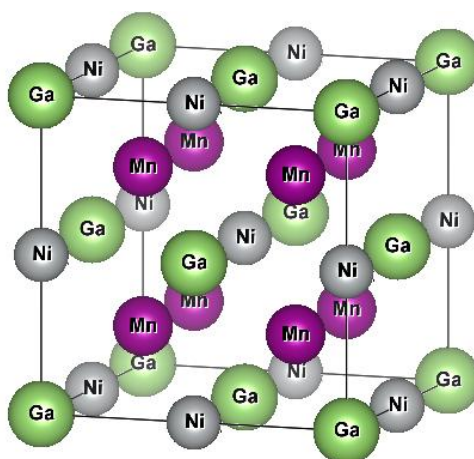


Figura 4.21 Estrutura austenítica com parâmetro de rede usado em estruturas identificadas na Tabela 3. Essa estrutura foi gerada usando o programa VESTA onde também se determinou as separações interatômicas R_{ij} entre pares (i e j) de átomos de Mn-Mn e Mn-Ni.

Tabela 5 - Dados das estruturas austeníticas e martensíticas identificadas nesse estudo. Além dos parâmetros de rede são mostradas as distância interatômicas entre átomos Mn ocupando sítios de Mn e Ni e essas distâncias normalizadas pelo parâmetro de rede a , de cada estrutura.

Estruturas cristalinas	Parâmetro de rede (nm)	Distância $Mn_{Mn}-Mn_{Ni}$ (nm)	Distância $Mn-Ni/a$
A1	$a = b = c = 0,608$	0,263	0.432
A3	$a = b = c = 0,574$	0,249	0.434
M1	$a = b = 0,5846$ $c = 0,7016$	0,271	0.464
M6	$a = b = 0,541$ $c = 0,645$	0,250	0.462

Na Figura 4.22 apresentamos resultados de cálculos *ab initio* para estruturas martensíticas quimicamente desordenadas existentes na literatura [4.18]. Esses estudos teóricos relacionam essa mesma razão da distância entre os átomos de Mn e Ni dividido pelo parâmetro de rede a (R_{ij}/a) com parâmetro de interação de troca magnética J_{ij} entre átomos de Mn em diferentes sítios. Na legenda da figura temos a indicação de Mn_{Ni} que corresponde ao átomo de Mn ocupando um sítio de Ni. Observa-se que J_{ij} assume valores negativos quando $R_{ij}/a < 0,5$. Como um J_{ij} negativo indicando um acoplamento antiferromagnético dentro da estrutura ferrimagnética com momentos magnéticos colineares e opostos entre si. O favorecimento do alinhamento antiparalelo de momentos magnéticos de átomos de Mn ocupando sítios preferenciais de Mn e de Ni tende a reduzir o momento magnético total da célula, também denominado momento magnético por fórmula unitária. Nesse caso, os parâmetros de rede específicos inferidos de nossas análises de difração de raios X para as variantes estruturais austeníticas e martensíticas nas amostras com composição estequiométrica Mn_2NiGa conduzem a uma redução do momento magnético se admitirmos a existência de desordem antisítio relativa ao Mn e Ni. Ou seja, em nossos filmes identificamos estruturas martensíticas cujos parâmetros de rede correspondem aos valores previstos para ligas Mn_2NiGa estequiométricas desordenadas, onde acoplamentos antiferromagnéticos entre sítios magnéticos vizinhos são favorecidos.

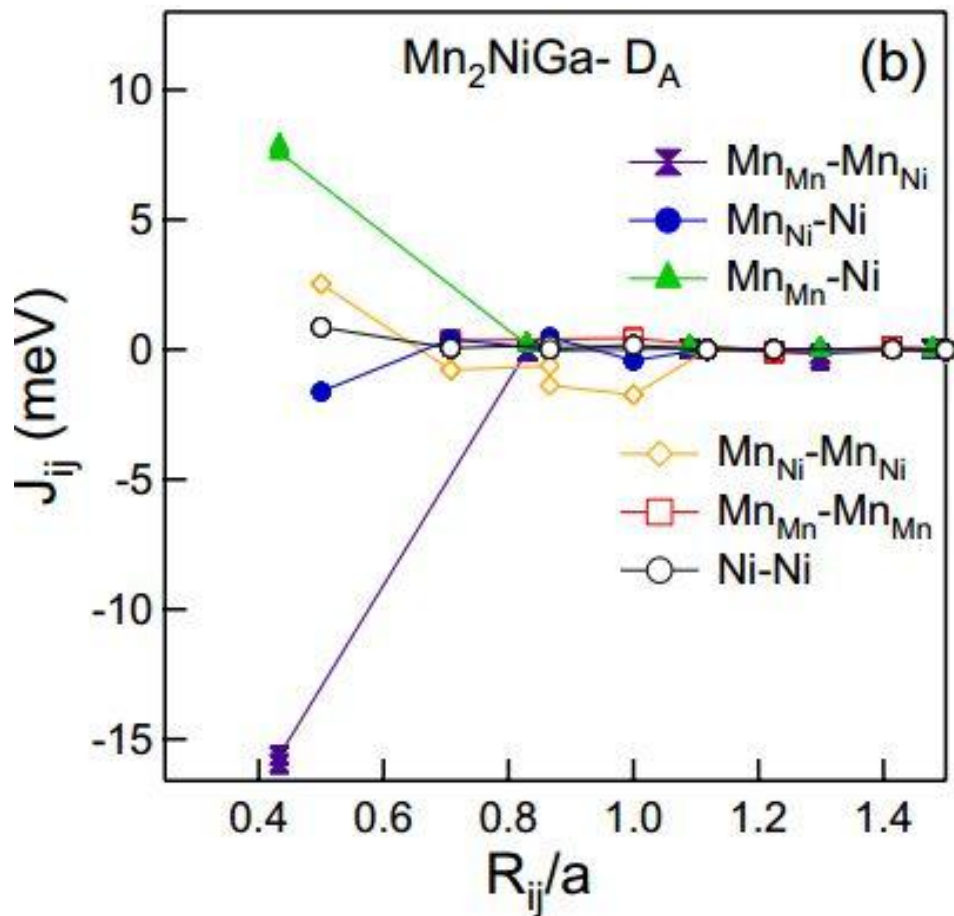


Figura 4.22 (a) Dependência das constantes de acoplamento de troca com o parâmetro R_{ij}/a definido pela razão entre as separações interatômicas pelo rede de rede a de diferentes estruturas martensíticas ordenadas e desordenadas. Os resultados mostrados são extraídos da literatura com os parâmetros de interação de troca magnética J_{ij} calculado usando o método FP-SPRKKR (full potential spin-polarized scalar relativistic Korringa-Kohn-Rostocker) em função da distância R_{ij}/a entre pares $(i \text{ e } j)$ de átomos de Mn-Mn e Mn-Ni [4.18].

Recentes estudos em difrações de nêutrons e cálculos da teoria de densidade funcional confirmam esta hipótese de que a desordem de anti-sítios podem mudar o momento total também na fase austenítica. Neste mesmo contexto, também é esperada uma redução na magnitude da temperatura de Curie, pois ela é determinada essencialmente pelo valor efetivo das constantes de acoplamento troca entre primeiros vizinhos magnéticos.

Ademais, a desordem antisítio aleatória dentro dos filmes é um indicativa do favorecimento de fenômeno de *exchange-bias* intrínseco nessas amostras. A presença de interação antiferromagneto/ferromagneto e ferrimagneto/ferromagneto reforça a hipótese de que a distorção tetragonal e a desordem química são fatores cruciais para o controle do magnetismo dessas ligas com estequiometria próxima a Mn_2NiGa em escala nanométrica.

Na rede cristalina do Mn_2NiGa com estrutura Heusler inversa desordenada temos sítios de Mn que não são equivalentes cristalograficamente entre si. Nesse caso, o estado

ferrimagnético torna-se possível, pois temos o alinhamento antiparalelo de átomos de Mn não similares. Assim, a desordem de anti-sítios magnéticos (entre Mn e Ni) nas posições tetraédricas pode mudar drasticamente o momento total do Mn_2NiGa . Nas estruturas desordenadas com distorções tetragonais, ocorre o enfraquecimento das interações ferromagnéticas Ni-Mn e o fortalecimento das interações antiferromagnéticas Mn-Mn [4.18], isso pode facilmente explicar uma queda do momento total e no valor de T_C .

Não só os baixos valores de magnetização de saturação encontrados em nosso material podem ser analisados sob o enfoque da distância entre os átomos de Mn, como os valores de temperatura de Curie (T_C) encontrados também são mais baixos do que o valor de 588 K encontrados para ligas massivas [4.10, 4.23]. A temperatura de Curie foi estimada para o conjunto de amostras produzidas na faixa de 280 a 396 K. A redução de T_C observada nos filmes estudados deve estar fortemente relacionada às variações das separações interatômicas Mn-Mn, conforme a Ref. [4.24]. Isso se deve ao fato da interação Ni-Mn ser sempre ferromagnética independentemente da separação interatômica.

Fazendo uma análise comparativa final entre os resultados obtidos de magnetização em nossas amostras e os resultados observados na literatura, podemos ainda buscar outros efeitos que levem a valores de magnetização e temperatura Curie muito mais baixos que os descritos na literatura [4.17, 4.23 - 4.25]. Hipóteses adicionais também prováveis para conduzir as nossas observações são a formação de camadas magneticamente mortas na interface entre o filme e o substrato de GaAs e ou a formação de precipitados ricos em Mn [4.25, 4.26, 4.27]. Entretanto, medidas de XRD não mostram evidências de fases secundárias, e da mesma forma medidas magnéticas de amostras com precipitados não indicam uma tão significativa redução na temperatura de Curie e do momento total magnético [4.25, 4.29], tais como os apresentados neste trabalho. Consequentemente, podemos presumir que a desordem química e as variantes estruturais sejam as causas mais prováveis dessa resposta magnética anômala nos filmes finos produzidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [4.1] Programa ImageJ. Disponível em <<http://imagej.net/Welcome>>. Acesso em 14 de fevereiro de 2017.
- [4.2] ARINS, A. W. *Filmes finos de ligas binárias MnGa crescidas pela técnica de epitaxia por feixe molecular sobre GaAs(111)B.*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, 2013.
- [4.3] HUFNER, S. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer, 1996.
- [4.4] LIU, G. D.; DAI, X. F.; YU, S. Y.; ZHU Z. Y.; CHEN, J. L. and WU, G. H. *Physical and electronic structure and magnetism of Mn₂NiGa: Experiment and density-functional theory calculations*. Physical Review B, vol.74, p.054435, 2006.
- [4.5] ENTEL, P.; BUCHELNIKOV, V. D.; KHOVAILO, V. V.; ZAYAK, A. T.; ADEAGBO, W. A.; GRUNER, M. E.; HERPER, H. C. and WASSERMANN, E. F. *Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys*. J. Phys. D: Appl. Phys. vol. 39, p. 865–889, 2006.
- [4.6] UIJTTEWAAL, M. A.; HICKEL, T.; NEUGEBAUER, J.; GRUNER, M. E. and ENTEL, P. *Understanding the Phase Transitions of the Ni₂MnGa Magnetic Shape Memory System from First Principles*. Phys. Rev. Lett., vol. 102, p. 035702, 2009.
- [4.7] LOURENÇO, S. A.; DIAS, I. F. L.; DUARTE, J. L.; LAURETO, E.; POÇAS, L. C.; TOGINHO, D. O. FILHO; and LEITE, J. R. *Thermal Expansion Contribution to the temperature dependence of excitonic transitions in GaAs and AlGaAs*. Braz. J. Phys., vol. 34, p. 517-525, 2004.
- [4.8] ASEGUINOLAZA, I. R.; REYES-SALAZAR, I.; SVALOV, A.V.; WILSON, K.; KNOWLTON, W.B.; MULLNER, P.; BARANDIARAN, J. M.; VILLA, E.; CHERNENKO, V. A. *Transformation volume strain in Ni-Mn-Ga thin films*. Appl. Phys. Lett., vol. 101, p. 241912-1 até 241912-4, 2012.
- [4.9] PAUL, S.; SANYAL, B.; and GHOSH, S. *First-principles study of the lattice instabilities in Mn₂NiX (X = Al, Ga, In, Sn) magnetic shape memory alloys*. J. Phys.: Condens. Matter, vol. 27, p. 035401(9 páginas), 2015.
- [4.10] LIU, G. D.; CHEN, J. L.; LIU, Z. H.; DAI, X. F.; WU, G. H. et al. *Martensitic transformation and shape memory in a ferromagnetic shape memory alloy: Mn₂NiGa*. Appl. Phys. Lett., vol. 87, p.262504, 2005.

- [4.11] SOARES, M. V. *Estudo da reatividade química induzida termicamente da interface Mn/GaAs(111)B*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, 2011.
- [4.12] ARINS, A. W. *Filmes finos de ligas binárias MnGa crescidas pela técnica de epitaxia por feixe molecular sobre GaAs(111)B*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, 2013
- [4.13] NECKEL, I. T. *Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos e nanomembranas enroladas de ligas Ni-Mn-Ga*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, 2016.
- [4.14] NECKEL, I. T.; SCHREINER, W. H. ; MOSCA, D. H. *Hexagonal Ni₃₈Mn₂₈Ga₃₄ alloy films grown on GaAs(111)*. *Intermetallics* , v. 67, p. 127-131, 2015.
- [4.15] SOARES, M. V. ; JURCA, H. F. ; ZARPELLON, J. ; VARALDA, J. ; SCHREINER, W.H. ; MOSCA, D. H. . *Study of thermally activated reaction between Mn and GaAs(111) surface*. *Thin Solid Films*, v. 570, p. 57-62, 2014.
- [4.16] ARINS, A. W. ; JURCA, H. F. ; ZARPELLON, J. ; VARALDA, J. ; GRAFF, I. L. ; OLIVEIRA, A. J. A. ; SCHREINER, W. H. ; MOSCA, D. H. *Tetragonal zinc-blende MnGa ultra-thin films with high magnetization directly grown on epi-ready GaAs(111) substrates*. *Applied Physics Letters*, v. 102, p. 102408, 2013.
- [4.17] BARMAN, S. R.; BANIK, S.; SHUKLA, A. K.; KAMAL, C.; CHAKRABARTI, A. *Martensitic transition, ferrimagnetism and Fermi surface nesting in Mn₂NiGa*. *EPL* 80 (2007) 57002.
- [4.18] D'SOUZA, S. W.; ROY, T.; BARMAN, S. R.; CHAKRABARTI, A. *Magnetic properties and electronic structure of Mn-Ni-Ga magnetic shape memory alloys*. *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 26, p. 506001-1 até 506001-9, 2014.
- [4.19] GRAF, T.; FELSER, C.; PARKIN, S. S. P. *Simple rules for the understanding of Heusler compounds*. *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 39, p.1-50, 2011.
- [4.20] SINGH, S.; RAWAT, R.; MUTHU, S. E. et al *Spin-Valve-Like Magnetoresistance in Mn₂NiGa at Room Temperature*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 246601-1 até 246601-5, 2012.
- [4.21] MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. *New Magnetic Anisotropy*. *Physical Review*, vol.105, p.904–913, 1957.

- [4.22] Programa VESTA. Disponível em <<http://imagej.net/Welcome>>. Acesso em 14 de fevereiro de 2017. referência internet <http://jp-minerals.org/vesta/en/>
- [4.23] MA, L.; WANG, W. H.; ZHEN, C. M.; et al. *Polymorphic magnetization and local ferromagnetic structure in Co-doped Mn₂NiGa alloys*. Phys. Rev. B, vol. 84, p. 224404 (9 páginas), 2011.
- [4.24] WOLLMANN, L.; CHADOV, S.; KÜBLER, J.; FELSER, C. *Magnetism in tetragonal magnese-rich Heusler compounds*. Physical Review B, vol. 92, p.064417, 2015.
- [4.25] DONG, G. F.; GAO, Z. Y.; SUI, J. H.; CAI, W. *Effect of aging on phase transformation and magnetic properties of Mn₅₃Ni₂₅Ga₂₂ ferromagnetic shape memory alloy*. J. Magn. Magn.Mater., vol. 374, p.469-473, 2015.
- [4.26] DU, Z. W.; HAN, X. L.; LI, T.; LIU E. K.; MA, X. D.; XIONG, J. C., AND WU, G. H.. *Microstructures and phase transformations in as-aged Mn_{2.04}NiGa Heusler alloy*. J. Alloys Compd., vol.657, p.443-449, 2016.
- [4.27] CAI, W.; ZHANG, J.; GAO, Z. Y.; SUI, J. H.; DONG, G. F. *Effect of aging on martensitic transformation, microstructures and mechanical properties in off-stoichiometric Mn-Ni-Ga alloys*. Acta Materialia, vol.59, p.2358, 2011.
- [4.29] ZHANG J.; CAI, W.; GAO, Z. Y.; SUI, J. H. *Microstructures and magnetic property in Mn-rich off-stoichiometric Mn₂NiGa Heusler alloys*. Scripta Materialia, vol. 58, p.798-801, 2008.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apresentamos neste capítulo, as principais conclusões obtidas no decorrer deste trabalho com as análises que realizamos dos filmes finos das ligas Mn-Ni-Ga ricas em Mn crescidas sobre substratos monocristalinos de GaAs pela técnica de epitaxia por feixe molecular.

Adotamos a sequência dos resultados apresentados nas seções de caracterização composicional, estrutural e magnética. Assim, iniciamos pela caracterização composicional, que nos permitiu atingir o primeiro objetivo deste trabalho que foi controlar a composição das ligas ternárias Mn-Ni-Ga nos filmes finos crescimento sobre substratos de GaAs(111) e GaAs(100). Como meta, estabelecemos obter ligas Mn-Ni-Ga com composição química próxima a liga estequiométrica Mn_2NiGa . Uma calibração prévia das taxas de crescimento de cada uma das células de evaporação foi utilizada com base em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa. Sempre que possível, fizemos a quantificação elementar da estequiometria de superfície dos filmes finos usando análises de espectroscopia de fotoelétrons estimulados por raios X (XPS) e medidas de difração de elétrons de alta energia refletidos (RHEED) realizadas *in situ* durante os crescimentos. Como exemplo, completo de análises mostramos os resultados referentes ao crescimento de um filme cuja liga apresenta distâncias interplanares coerentes com o substrato de GaAs, segundo o padrão de RHEED, e cuja análise composicional por XPS revela composição 44 % at. Mn, 34 % at. Ni e 22 % at. Ga. Admitimos nessas análises uma incerteza composicional de ± 3 at. % para cada elemento químico, conforme as variações entre amostras e ou regiões de amostras, usando o mesmo procedimento de quantificação definido pelo software específico do espectrômetro ESCA VG Microtech. Análises de níveis eletrônicos do caroço 2p dos elementos químicos revelam perfis de fotoemissão com característica metálica para Mn, Ni e Ga.

Comparativamente à liga estequiométrica Mn_2NiGa , esse resultado nos mostra uma composição enriquecida em Ni, sendo presumível haver desordem química quanto à ocupação dos sítios químicos da estrutura cristalina, independente das temperaturas de crescimento e recozimentos exploradas. Isto é, deve muito provavelmente ocorrer átomos de Ni na posição Mn na estrutura cristalina da liga. Em todos os processos de crescimento e de tratamento térmico realizados neste trabalho, a observação contínua da evolução temporal dos padrões de

RHEED não foi possível. Em parte, isso se deve à morfologia superficial de caráter intrinsecamente rugosa desse material. Dentre os principais fatores intrínsecos pode ser destacada a tendência à formação de planos de geminação e variantes cristalográficas.

Com a caracterização estrutural dos filmes finos, através de medidas de difração de raios X usando varreduras θ - 2θ em geometria de Bragg-Brentano, foi possível se atestar o crescimento da liga com a composição próxima a desejada. Isso foi possível mediante a identificação das reflexões de Bragg correspondentes planos cristalinos (110) e (101) ou (011) das fases austenítica e martensítica em torno da posição angular $2\theta = 43,79^\circ$, correspondente aos espaçamentos interplanares $d(220) = 2,066 \text{ \AA}$ da estrutura austenítica à temperatura ambiente. Este valor é bem próximo ao encontrado na literatura para ligas de materiais massivos envolvendo as ligas Mn-Ni-Ga ricas em manganês. Medidas de difração de raios X em uma faixa angular mais ampla permitiu observar o caráter texturizado do material com a formação de planos cristalinos (110) ocorrendo preferencialmente paralelos à superfície dos substratos de GaAs(001) e GaAs(111).

As medidas de difração de raios X realizadas com varreduras θ - 2θ , em geometria de Bragg-Brentano, realizadas na faixa de temperaturas de 83 K a 423 K permitiram obter os seguintes resultados:

- (i) confirmar a formação de filmes finos com orientação preferencial com evidente texturização de planos cristalinos (110) ou (011) paralelos aos planos superficiais (100) e (111) dos substratos de GaAs,
- (ii) verificar a transformação estrutural reversível da fase cúbica austenita de alta temperatura para fase tetragonal martensita de baixa temperatura em filme fino com estequiometria próxima a Mn_2NiGa ,
- (iii) verificar uma ampla faixa de temperatura de coexistência de fases austeníticas e martensíticas nos filmes que é dependente da orientação dos substratos de GaAs,
- (iv) observar a existência de domínios austeníticos (condizente com variantes martensíticas) acima da temperatura ambiente com a predominância de reflexões de Bragg (220) e (202).

Complementarmente à caracterização composicional e estrutural do material das camadas cristalinas crescidas, verificamos que as calibrações prévias de espessura realizadas são consistentes com as medidas de refletometria de raios X. Essas medidas permitiram trabalhar com filmes finos cuja espessura total da camada de material depositado atinge 62 a

84 nm. Estes resultados específicos para ligas com composição próxima a Mn_2NiGa podem ser adotados como referência para a demais ligas com composição $\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$ com $x = 0$; 0,2; 0,4 e 0,6 que foram crescidas nas mesmas condições experimentais, exceto com um progressivo aumento na temperatura da célula de evaporação do manganês.

A caracterização magnética foi realizada com a técnica de magnetometria de amostra vibrante entre temperaturas de 10 K e 400 K sob campos magnéticos de até 5 T. Medidas de ciclos de histerese $M \times H$ e medidas de magnetização em função da temperatura usando protocolos de resfriamento em campo e resfriamento em campo nulo foram realizadas. As análises de $M \times H$ indicam um comportamento ferromagnético do material em 10 K para todas as amostras estudadas. Os valores de magnetização de saturação M_S obtidos dessa análise ficaram no intervalo entre 16 emu/cm^3 e 42 emu/cm^3 para 10 K, e entre 3 e 18 emu/cm^3 para 300 K. Esses valores de M_S apresentam-se mais baixos do que os relatados na literatura para materiais massivos com composição próxima a Mn_2NiGa . Ao analisarmos estes resultados, constatamos que existem relatos controversos de valores de magnetização para as fases austenita e martensita. Em grande parte, a questão que se coloca é a presença de desordem química mesmo em amostras monofásicas e a flutuação das distâncias entre os átomos de Mn e os seus primeiros vizinhos nas fases martensítica e austenítica. As separações interatômicas entre sítios de Mn e sítios de Ni ocupados por átomos de Mn podem ser determinadas a partir dos parâmetros de rede específicos das estruturas cristalinas de materiais. Esses valores quando comparados aos resultados de cálculos de primeiros princípios para estruturas martensíticas quimicamente desordenadas são conhecidos na literatura e desta comparação tivemos um indicativo da aparição e fortalecimento de acoplamentos antiferromagnéticos na estrutura ferrimagnética com momentos magnéticos colineares e opostos entre si inerentes no Mn_2NiGa . Adicionalmente, isso permite explicar a redução do momento magnético total e também a existência de flutuação nas magnitudes de M_S com o aumento da concentração de Mn. Nos filmes finos estudados nesse trabalho identificamos estruturas martensíticas cujos parâmetros de rede correspondem aos valores previstos para ligas Mn_2NiGa estequiométricas desordenadas, onde são previstas interações antiferromagnéticas entre sítios magnéticos vizinhos. Concomitantemente, o favorecimento de interações antiferromagnéticas é corroborado pela observação de uma redução dos valores de magnetização de saturação do grupo de amostras. Essa diminuição é dependente da concentração relativa de Mn e Ni nos filmes finos.

Outra observação importante encontrada em nossa caracterização magnética foi o deslocamento em campo magnético relativo à origem dos ciclos de histerese magnética em baixas temperaturas, muito em particular em 10 K quando a amostra encontra na fase martensita. Os deslocamentos dos ciclos de histerese em relação à origem $H = 0$ foram observados tanto na direção inicial de aplicação do campo magnético, quanto na direção contrária. Esses deslocamentos geram assimetrias nos valores de campo coercivo, que definem o chamado acoplamento de intercâmbio (*exchange bias*) ou campo de *exchange bias*. Valores positivos e negativos desses campos foram observados entre -820 Oe e - 80 Oe em nossos filmes. Nos materiais baseados em Mn-Ni-Ga que são a rigor ferrimagnéticas, esse fenômeno já havia sido observado apenas no sentido convencional negativo e descrito como uma consequência da presença de acoplamento magnético devido à desordem química que gera regiões onde predominam regiões antiferromagnéticas em contato com regiões ferromagnéticas. Essa explicação é corroborada pelas alterações das magnitudes e direções dos momentos magnéticos sobre os sítios de Mn e de Ni com um favorecimento das interações antiferromagnéticas e fraca alteração das interações ferromagnéticas. Na parte final desta tese, um dos artigos incluídos como anexo corresponde ao material (anexo II) onde investigamos, através de cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional de densidade, a influência da variação dos parâmetros de rede sobre os momentos magnéticos dos átomos de Mn e Ni em seus respectivos sítios de ocupação e também o efeito da desordem química com átomos de Mn ocupando sítios de Ni e vice-versa.

Medidas de curvas de magnetização versus temperatura seguindo o protocolo ZFC-FC permitiram extrair características magneto-estruturais das amostras tais como, estimativas da temperatura de transição magneto-estrutural (T_m), temperatura de irreversibilidade magnética (T_{irr}) e temperatura de Curie (T_C). Identificamos o valor de máximo da curva ZFC como a temperatura de transição estrutural (T_m) da fase austenítica para martensítica, ela ocorre entre 125 K e 230 K em nossos filmes. A temperatura de irreversibilidade magnética (T_{irr}) correspondente a bifurcação entre as curvas ZFC e FC é encontrada na faixa de 127 K até 257 K. Os valores de temperatura de Curie (T_C) nas medidas apresentadas foram estimados usando o método de extrapolação de regimes assintótico (kink method) resultando valores de T_C no intervalo entre 324 a 396 K.

Estabelecemos portanto uma correlação entre caracterização estrutural e magnética na qual a temperatura de irreversibilidade magnética das amostras encontra-se na mesma região de temperatura onde ocorre a mudança brusca da fração martensítica associada com a

intensidade da reflexão Bragg correspondente à fase martensítica. Essa temperatura de transição magneto-estrutural é dependente da orientação do substrato, GaAs(100) e GaAs(111), que exerce influência na formação das variantes cristalográficas, cujas transformações martensíticas determinam as tensões mecânicas residuais nos filmes finos. As tensões mecânicas entre as variantes martensíticas e austeníticas distribuídas nos filmes finos vinculados a cada substrato de GaAs são predominantes sobre as tensões induzidas termicamente que se originam da diferença entre os coeficientes de expansão térmica linear das fases da liga e do GaAs. Assim, como bifurcação das curvas ZFC-FC decorre de irreversibilidades magnéticas predominantemente decorrentes das transformações martensíticas, é esperado que a temperatura de bifurcação (T_{irr}) esteja associada com tais mudanças estruturais que são acompanhadas de mudanças no momento magnético entre as fases martensita e austenita.

Um dos objetivos do trabalho foi investigar o crescimento de pares de amostras em substratos de GaAs com orientações cristalográficas distintas contendo espaçamento interplanares (110) com simetrias distintas nos planos GaAs(100) e GaAs(111). O crescimentos simultâneo de filmes com mesma composição sobre essas superfícies diferentes de GaAs permitiu analisar efeitos de relacionamento epitaxial dentro dos domínios cristalinos, bem como, o efeito da formação de variantes cristalográficas. Particularmente, exploramos em detalhe as características do par de filmes finos com estequiometria próxima ao Mn_2NiGa . Claramente, observamos diferenças significativas nos resultados de difração de raios X realizadas nesse par de amostras Mn_2NiGa , tanto em relação ao perfil e posição angular das reflexões de Bragg (220) e (022)/(202) observadas. Igualmente, em relação as caracterizações magnéticas foram observados comportamentos distintos na coercividade, remanência e, principalmente, nos valores das magnetizações de saturação.

O conjunto ou série de amostras apresentou um comportamento magnético com tendências pouco evidentes frente a comparações diretas, sugerindo a presença de desordem química e sua efetiva relevância sobre as propriedades magnéticas dentro do grupo de amostras. Uma análise mais precisa e, certamente elucidativa, exigiria, por exemplo, medidas de difração de nêutrons e medidas de dicroísmo magnético usando radiação síncrotron.

Em conclusão, podemos afirmar que atingimos os principais objetivos estabelecidos para a tese de doutorado que consistiram na fabricação de filmes finos de ligas Mn-Ni-Ga com a estequiometria próxima a Mn_2NiGa pela técnica de epitaxia por feixe molecular. Além da produção dos filmes finos, realizamos sua caracterização composicional demonstrando o

controle da proporção relativa entre Mn, Ni e Ga sobre substratos de GaAs. Observamos a formação de estruturas cristalinas que mostram uma mudança reversível da fase austenítica para a fase martensítica através da difração de raios X mediante a variação de temperatura. A caracterização magnética dos filmes finos com estequiometria Mn_2NiGa através de medidas de magnetometria por amostra vibrante revelou uma dependência do comportamento magnético com a orientação do substrato de GaAs e valores reduzidos de magnetização de saturação e temperatura Curie, comparativamente as ligas Mn_2NiGa massivas. Ademais, demonstramos que o comportamento magnético observado nos filmes finos dessas ligas fora da estequiometria Mn_2NiGa é fortemente dominado pela desordem química.

É promissor o estudo dessas ligas na geometria de filmes, mas mostra-se bastante desafiador o controle de propriedades físicas como efeitos magnetocalórico, magnetorresistivo e magnetoelástico ao redor da temperatura ambiente, bem como, a anisotropia magnética, em vista da significativa influência e graus de liberdades para a formação de variantes cristalográficas e defeitos associados com a desordem química. Como considerações finais podemos ressaltar que este trabalho contribui para explorações futuras desse material como elemento ativo de protótipos de dispositivos com geometria planar de filmes finos como atuadores e sensores baseados em transduções termo-magnéticas e termo-mecânicas acionadas por temperatura, ou ainda, magneto-mecânicas e magneto-térmicas acionadas por um campo magnético externo. A comportamento físico dessas ligas é versátil tendo um grande potencial para aplicações em micro- e nanodispositivos multifuncionais.

ANEXO I

Artigo publicado (incorporado a este texto no anexo II):

SCHAEFER, D. M.; NECKEL, I. T.; MAZZARO, I.; GRAFF, I. L.; VARALDA, J.; SCHREINER, W. H.; MOSCA, D. H. *Martensite transformations in Mn₂NiGa thin films grown on GaAs substrates*. J. Phys. D: Appl. Phys. vol. 49, 465002 (7 páginas), 2016.

Artigo submetido ao periódico *Intermetallics* (incorporado a este texto no anexo III):

SCHAEFER, D. M.; OLIVEIRA A. J. A.; CAMARGO, P. C.; VARALDA, J.; SCHREINER, W. H.; MOSCA, D. H. *Exchange-bias reversal in M_{2-x}Ni_{1+x}Ga films with antisite disorder*. Em processo de análise.

Trabalho apresentado:

SCHAEFER, D. M.; NECKEL I. T.; MAZZARO, I.; GRAFF I. L.; VARALDA J.; SCHREINER W. H.; MOSCA D. H. *Propriedades magnéticas e estruturais de filmes finos de ligas Mn-Ni-Ga crescidas sobre substrato de GaAs*. In: 1ª Reunião Anual dos Profissionais em Física da UTFPR, 2017, p.14, Curitiba,

ANEXO I

IOP Publishing

Journal of Physics D: Applied Physics

J. Phys. D: Appl. Phys. **49** (2016) 465002 (7pp)

doi:10.1088/0022-3727/49/46/465002

Martensite transformations in Mn_2NiGa thin films grown on GaAs substrates

D M Schaefer^{1,2}, I T Neckel¹, I Mazzaro³, I L Graff¹, J Varalda¹,
W H Schreiner¹ and D H Mosca¹

¹ Laboratório de Nanoestruturas para Sensores, Universidade Federal do Paraná, 81531-980 Curitiba, Paraná, Brazil

² Departamento de Física, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), 85884-000, campus Medianeira, Paraná, Brazil

³ Laboratório de Ótica de Raios X e Instrumentação, Universidade Federal do Paraná, 81531-980 Curitiba, Paraná, Brazil

E-mail: daieneschaefer@utfpr.edu.br and mosca@fisica.ufpr.br

Received 9 July 2016, revised 14 September 2016

Accepted for publication 28 September 2016

Published 24 October 2016



CrossMark

Abstract

The purpose of this work is to investigate the correlation between magnetism and crystallographic structures of Mn_2NiGa thin films grown by molecular beam epitaxy on GaAs(111) and GaAs(001) surfaces. The films present themselves with thermoelastic martensitic transformations upon cooling, and heating with high-temperature leads to austenite structures exhibiting a preferable (110) texture. X-ray diffraction measurements performed as a function of temperature reveal three different types of domain variants in the films within a large interval of temperatures. The austenite structures with lattice parameters ranging from 0.574 nm to 0.601 nm undergo volume conserving structural transitions to martensite with a c/a ratio of 1.2. The coexistence of variants with different domain configurations is induced on each GaAs substrate. Although the Curie temperatures (~ 360 K) are similar for films grown on GaAs(111) and GaAs(001) substrates, their saturation magnetizations are respectively 18 kA m^{-1} and 8 kA m^{-1} at room temperature and exhibit quite different magnetic irreversibility behaviors. Our results indicate that a multiplicity of possible equivalent variant domains on the GaAs surfaces makes it difficult to stabilize epitaxial films on these substrates.

Keywords: Mn_2NiGa alloys, martensite transformation, thin films

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

In the last two decades, magnetic shape memory alloys (MSMA) have attracted pronounced attention due to their promising properties in developing sensors and actuators [1–3]. In particular, the coupling between microstructures with magnetocrystalline anisotropy that favor a large magnetic field-induced strain (MFIS); this is based on magnetic-field driven martensitic transformations with rearrangements of the crystallographic domains consisting of twin variants [4]. The MFIS contribution to the total strain is a function of the magnitude of the bias magnetic field, applied stress, heat, magnetic anisotropy energy, and magnetization saturation. Among the various MSMA, Ni–Mn–Ga-based alloys have

received major attention due to their large MFIS, especially in Ni_2MnGa where the effect can add up to 10% [5–8] and in Mn_2NiGa (up to 4%) [9–11]. The magnitude and sign of the magnetization difference between the high temperature austenite phase and the low temperature martensite phase is one important quantity responsible for many possible functional properties. An externally applied magnetic field may rotate the magnetization direction with regard to the easy magnetic axis of the material and generates a driving force across the twin boundaries between martensitic variants. Stoichiometric and chemically ordered samples of Ni_2MnGa and Mn_2NiGa are, respectively, Heusler (space group $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) and inverse Heusler (space group $\text{F}\bar{4}3\text{m}$) alloys with high spin polarization [12].

Bulk Mn_2NiGa is a MSMA with appreciable MFIS and high Curie temperature ($\sim 588\text{ K}$) [9–11] that can undergo a volume conserving structural transition from the austenite to martensite phase. X-ray diffraction studies have shown that the structure of Mn_2NiGa is highly dependent on residual stress [13]. In particular, the moment in the martensite phase can be lower than in the austenite phase [14]. However, recent neutron diffraction studies and the first principles density functional theory (DFT) calculations confirm that anti-site disorder is responsible for an enhancement in the magnetic moment during the high temperature phase. In other words, significant changes in Mn moments driven by chemical disorder can cause substantially larger changes in the total moments during the austenite phase [11]. In this work we investigate structural and magnetic properties of nearly-stoichiometric Mn_2NiGa alloy thin films grown by molecular beam epitaxy on crystalline GaAs substrates. The small mismatch between lattices of these materials (3.3% for austenite phase relative to GaAs) can favor their integration and prospects to applications in devices. Our analysis reveals that the films on GaAs substrates oriented (001) and (111) exhibit distinct crystalline domains, quite different total moment per formula unit, and strong reduction in the Curie temperature.

2. Experimental

The experiments were performed in a custom-designed ultra-high vacuum multi-chamber system equipped with Mn, Ni, and Ga effusion cells. The films grown by the molecular beam epitaxy (MBE) technique were studied by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (ESCA VG Microtech 3000) using an electron spectrometer equipped with a conventional Mg x-ray source and a 250 mm hemispherical energy analyzer with an overall resolution of 0.8 eV at a 45° emission angle. Before the growth of the films, the oxide layer of epi-ready GaAs(111)B and GaAs(001) wafers was removed by simple heating and simultaneously monitored by *in situ* RHEED pattern analysis. The GaAs surfaces were prepared to stabilize (111)B-(1×1)- and (001)B(1×1)-reconstructed surfaces. Growth was then performed, keeping the substrate temperatures at 423 K. Mn_2NiGa alloy films in stoichiometric composition 2:1:1 were simultaneously prepared on both substrates by opening Mn, Ni, and Ga shutters during the 30 min. Prior to the growth experiments, the flow of the three cells simultaneously open and were calibrated through XPS analysis; this probes the surface stoichiometry of the films. The composition of the thin films determined by XPS analysis and x-ray diffraction experiments is consistent with $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_{25}$. After depositions, both films were annealed at 470 K for 2 h. Even after annealing procedures, the films remain polycrystalline. RHEED patterns of the GaAs surfaces progressively fade away and only patterns consisting of diffuse rings with streaks are observed after deposition. The annealing procedure only reduces the diffuse background making the diffraction rings more visible in the RHEED patterns.

X-ray diffraction (XRD) measurements were performed as a function of temperature between 83 K and 473 K using Cu-K_α

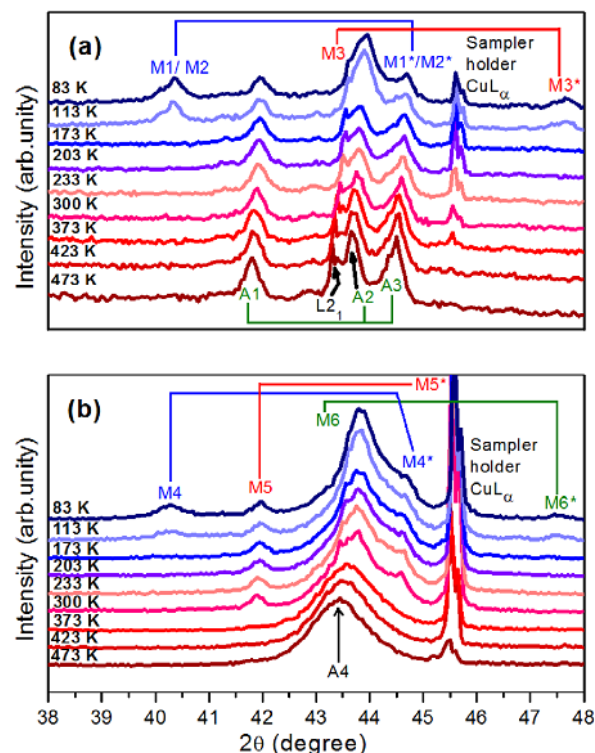


Figure 1. XRD patterns measured for Mn_2NiGa thin films grown on (a) GaAs(111) and (b) GaAs(001) substrates kept at different temperatures. Blue and red color gradients indicate the lower and higher temperatures relative to room temperature.

radiation. The experiments were done in Bragg–Brentano geometry with a $\theta - 2\theta$ scan using Shimadzu XRD7000 and Bruker D8 Advanced equipments. The film thicknesses of 62 nm were determined after x-ray reflectivity experiments. Magnetic characterizations of the films were performed with a vibrating sample magnetometer (Quantum Design model PPMS Evercool II) in magnetic fields up to 9 T using field-cooling (FC) and zero-field-cooling (ZFC) magnetization protocols.

3. Results and discussion

3.1. Crystalline structure and thermal expansion

XRD measurements of Mn_2NiGa films grown on GaAs(111) and (001) substrates are shown in figures 1(a) and (b), respectively. All XRD patterns were collected during cooling down the samples from 473 K to 83 K. XRD patterns contain a spurious component due to scattering of Cu K_α radiation from the sample-holder which results in a diffraction maxima visible at the scattering angle $2\theta = 45.6^\circ$ present in the patterns. These extra peaks do not interfere in the determination of the interplanar spacings of the samples, except for the M5^* component.

Above room temperature, XRD patterns of the film grown on GaAs(111) exhibit three Bragg reflections which were identified as (220) planes of three austenite domains;

Table 1. Lattice parameters a and c (in nanometers) measured at room temperature for austenite and martensite phases as well as values for the c/a ratio, volume ratio of austenite and martensite phases, and linear strain observed in the alloy films grown GaAs substrates.

GaAs substrate	Austenite	Martensite	c/a ratio	V_A/V_M	ϵ (%)
(111)	$a_1 = 0.608(0)$	$a_1 = 0.584(6)$ $c_1 = 0.701(6)$	1.20	0.94	+2.24
	$a_2 = 0.585(5)$	$a_2 = 0.579(8)$ $c_2 = 0.695(8)$	1.20	0.86	+5.52
	$a_3 = 0.574(3)$	$a_3 = 0.539(4)$ $c_3 = 0.647(3)$	1.20	1.01	-0.20
(001)	$a_4 = 0.588(7)$	$a_4 = 0.584(0)$ $c_4 = 0.696(7)$	1.19	0.86	+5.52
		$a_5 = 0.562(4)$ $c_5 = 0.669(8)$	1.19	0.96	+1.28
		$a_6 = 0.540(6)$ $c_6 = 0.644(9)$	1.19	1.08	-2.56

Note: the numbers in parentheses are within the experimental uncertainty.

these are labeled as A1, A2, and A3 as given in table 1. An additional Bragg reflection associated with the (111) plane of ordered cubic austenite ($L2_1$) structures is also visible [15, 16]. The formation of these austenite domains most likely originated from the non-perfect lattice matching between the (110) planes of GaAs with the (220) planes of austenite structures where interplanar spacings are in the film plane. By decreasing temperature, the XRD pattern changes consistently with a splitting of each austenite peak in two martensite peaks, as we would expect for austenite domains undergoing martensite transformations. In martensite transformations, each A(220) Bragg reflection splits into M(220) and M(202) peaks, which are labeled as M and M* for each component. The lattice parameters identified for each austenite domain and their respective martensite domains are given in table 1. The angular position for centroids of the diffraction components are indicated in figure 1(a).

The XRD pattern for the films grown on GaAs(001) substrates are shown in figure 1(b). Above room temperature, a single broad austenite structure labeled as A4 is identified. By decreasing temperature, these broad peak centered at $2\theta = 43.5^\circ$ becomes sharper and additional components are observed in the patterns. We were able to consistently identify the additional components as martensite domains resulting from three austenite domains, which are convoluted in the A4 component observed at 473 K. For the sake of simplicity, the the same austenite and martensite components used to describe the XRD patterns shown in figure 1(a); these were used to analyse the XRD patterns shown in figure 1(b). If the lattice parameters of the austenite and martensite domains are assumed close to those found for film grown on GaAs(111) substrates, they were able to consistently describe the temperature evolution of XRD patterns. This approach results in c/a ratio values being close to 1.2 and presumes that the broad A4 component is actually a convolution of austenite domains, which turn into three martensite domains at low temperatures. Table 1 provides the lattice parameters, c/a ratio, and volume changes (with their respective volume strains) extracted from the data analysis of RD patterns. It is worth noting that there

are coincident Bragg reflections, such as M1/M2 and M4, A1 and M5, A2 and M6, A3 and M1*/M2*/M4*. These coincidences indicate a number of favorable possibilities for lattice matching of (220) and (202) planes of alloys with (220) planes of GaAs. The variety of similar structural domains suggests that many equivalent configurations are possible, making it difficult to stabilize a single epitaxial relationship in these systems. The coincidence between diffraction peaks assigned to certain austenite and martensitic domains makes it difficult to follow all martensite and austenite components as a function of temperature.

All the austenite domains (from A1 to A4) become slightly longer in one dimension and shorter in the other two when the martensite transformations take place, i.e. the martensite domains involve tetragonally elongated lattices. The lattice deformation during the martensite transformation requires high strain energies to overcome the internal friction during motion of the domain boundaries. This energy is in part supplied by the thermal strain induced by substrate. The linear thermal expansion coefficients, determined from the XRD data, for austenite and martensite phases are $\alpha_A = (2.22 \pm 0.05) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and $\alpha_M = (4.85 \pm 0.46) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectively. At room temperature, these values are lower than the linear thermal expansion of GaAs, which is $\alpha_{\text{GaAs}} = 5.73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. However, the magnitude of α_{GaAs} dramatically decreases from 300 K to 80 K, reaching $\sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at 80 K [17]. Since GaAs substrates have a bulk character, they impose mechanical work to the films and hinder transformations in the films. Presumably, the austenite and martensite phases are compressed during the cooling down period from 473 K to ~ 123 K. Subsequent decreases in temperature towards 80 K will mainly block martensite phase changes. A modification in the temperature interval, where the coexistence between austenite and martensite phases occurs, is due to thermally-induced strain. One can estimate the thermally-induced residual stress in the film at a given temperature, T , according to the following expression [18]:

$$\sigma_f = \Delta T (\alpha_f - \alpha_{\text{GaAs}}) E / (1 - \nu), \quad (1)$$

where $\Delta T = (473 \text{ K} - T)$, E and ν are the Young modulus and Poisson ratio of film, respectively, and α_f (α_{GaAs}) is the thermal expansion coefficient of the film (substrate). Substituting $E = 115 \text{ GPa}$ and $\nu \sim 0.3$, which are typical for polycrystalline Ni-Mn-Ga alloys [3], one obtains $\sigma_A \sim -202 \text{ MPa}$ ($\Delta T = 350 \text{ K}$) for the austenite phase. In the case of martensite, equation (1) yields $\sigma_M \sim +0.6 \text{ MPa}$ for $\Delta T = 100 \text{ K}$.

3.2. Lattice strain and magnetic irreversibility

A simple approach to determine the in-plane residual stress on the specific volumes of austenite and martensite phases is to assume a uniform stress distribution in the film plane, i.e. a stress state in which $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_f$ for stress components along principal axes of the film. The out-of-plane stress is zero ($\sigma_z = 0$). Under these reasonable assumptions by taking into account the substrate orientations and alignment of domains along the in-plane $[110]$ crystallographic directions, the equations for the film strains can be expressed as [18]:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = (1 - \nu)\sigma_f/E \quad (2)$$

$$\varepsilon_z = -2\nu\sigma_f/E \quad (3)$$

where ε_i are the strain components along principal axes of the films. In this case, the equations (2) and (3) can be used to estimate the relative volume change from the non-strained state (volume V_0) to the strained one (induced by thermal stress in each phase) as:

$$(\Delta V/V_0) \sim \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = 2(1 - 2\nu)\sigma_f/E. \quad (4)$$

Taking the values of σ_f , found before in equation (4), one finds $(\Delta V/V_0) \sim -0.14\%$. This value can be compared to the strain associated with structural transition, which can be approximated by the linear strain of a polycrystal (one-third of the volume strain). In this case, the linear strain ε is given by:

$$\varepsilon = (1/3)(V_M - V_A)/V_A \quad (5)$$

where V_M and V_A are the unit cell volumes of martensite and austenite structures, respectively. As shown in table 1, even if films undergo volume conserving martensite transitions with a c/a ratio close to 1.2, the linear volume strain exhibits significant changes in both samples. These values for ε are generally much higher than those induced by thermal stress coming from GaAs. Our findings indicate that the change in volume strain is due to the high in-plane stress and changes in stiffness of austenite compared to martensite. Therefore, competition between specific volume changes of austenite and martensite phases during martensitic transformation, due to in-plane biaxial and pseudo-hexagonal symmetries of GaAs surfaces, cause the specific behavior of films with similar crystalline textures and stoichiometric compositions.

Several studies regarding the electronic structure and magnetism in Mn_2NiGa reveal that very different hybridizations between Mn and Ni atoms, at the octahedral positions, are found in cubic austenite and tetragonal martensitic structures. Consequently, different magnetic orderings in martensite and austenite leads to a distinct temperature dependence and

irreversible behavior of magnetization upon martensitic transformation [19–21].

In order to follow the structural transformation and estimate the martensite fraction in each film, the temperature dependence of the intensities of the M2 and M5 peaks were analyzed. According to figures 1(a) and (b), the emergence and increase in intensity of these two peaks are the only peaks that can be consistently used to describe the complete transformation of all austenitic domains in each film during the martensitic phases. Therefore, we adopted the increase of the diffracted intensity of these peaks for decreasing temperature as martensite fractions in the films.

The normalized intensity change of the M2 and M5 peaks are shown in figures 2(a) and (c), respectively, whereas ZFC and FC magnetization curves are shown in figures 2(b) and (d), respectively. Magnetic irreversibilities are responsible for the bifurcation between ZFC and FC curves. Since a magnetic field commonly affects martensitic transformation in such alloys, it is expected that the ZFC-FC bifurcation temperature, T_{irr} , can be somehow associated with structural changes. In these films, T_{irr} is 270 K and 158 K, as indicated in figures 2(b) and (d). The connection between structural and magnetic transformations is not evident and certainly depends on the magnetic field strength. However, the comparison between the martensite fractions and ZFC-FC curves for both samples show that T_{irr} is next to the onset temperatures of the martensitic transformations.

The Curie temperature (T_C) were roughly estimated by the kink method, resulting in $T_C = 360 \text{ K}$ for both films, indicating the same alloy stoichiometry. However, $T_C = 588 \text{ K}$ is found in bulk Mn_2NiGa [19, 20]. Such a significant reduction in T_C can be caused by a weakened Mn–Mn interaction according to [21], since Ni–Mn interaction is always ferromagnetic even though the film is disordered. Remembering that (220) and (202) planes are parallel to the film plane, there are domains with the c axis and one of the two a axes of the tetragonal film lying parallel to the film/substrate interface and domains with two a axes of the tetragonal film lying parallel to the film/substrate interface. This implies the presence of $[011]$ planes containing Mn–Mn pairs disposed in the (001) and (111) GaAs surfaces with pseudo-hexagonal and biaxial in-plane symmetries, respectively. Apparently, it favors a number of equivalent domains which undergo martensitic transformation with similar lattice parameters and a c/a ratio close to 1.2. The variations in the values of linear strain given in the last column of table 1 are strong evidence that the Mn–Mn and Mn–Ni distances are distorted in these films.

Due to displacive and non-diffusional character of the martensitic transformations, the strain states play an important role. Martensite transformation describes the phase change that occurs without the long-range diffusion of atoms but rather by a collective, homogeneous and small movement (less than the interatomic distance) of many atoms. Energy is required to generate an interface between the transformed and parent material. Additionally, an energy term is necessary when the transformation includes a shape change. In our case, the alloy is free to relax only along the film normal. The new phase is constrained by the surrounding material as well as film attachment to the substrate, which may give rise to elastic or plastic deformation and hence

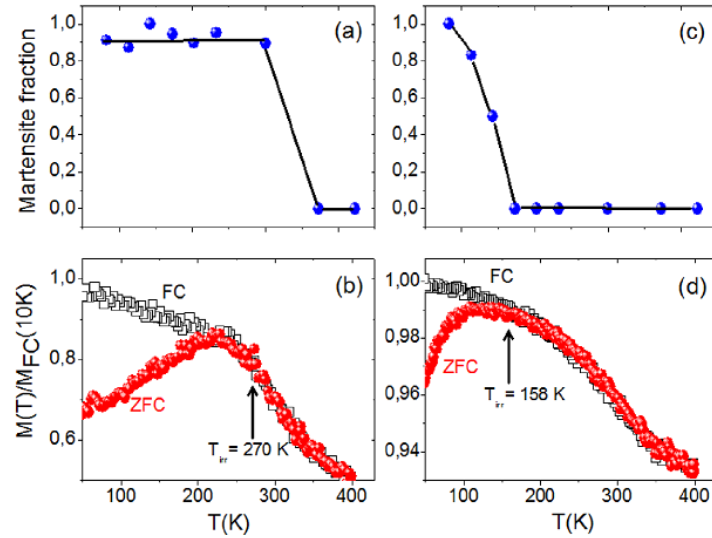


Figure 2. Temperature variations of the martensite fraction and ZFC-FC magnetization of Mn_2NiGa films grown on ((a) and (b)) GaAs(111) and ((c) and (d)) GaAs(001) substrates. The cooling field of 500 Oe was applied in the film plane. Arrows indicate the T_{tr} values associated with bifurcation between ZFC-FC curves.

an extra strain energy term. Therefore, the balance between interface energies and strain energy of each domain is expected to have a strong effect on the transformation kinetics and the strain state. Large interface energies commonly induce transformations dominated by atomic shuffle, whereas the strain energy tends to have a greater effect by generating only lattice distortion. Notably, the austenite phase becomes slightly longer in one dimension and shorter in the other two, while preserving the cell volume. Additionally, it is important to emphasize that in MSMA with some degree of chemical disorder, there can be substantial relaxations of the local bonds, which may affect the MFIS. XRD patterns of Heusler alloys are very sensitive to atomic disorder [22, 23]; as recently reported, they involve exchanges between Mn, Ni, and Ga atoms [3]. Unfortunately, this analysis is not applicable in our case due to the crystalline texture of the films, where the densest (220) and (202) planes are preferentially aligned to the substrate surface. Reversible thermoelastic martensitic transformation, which should imply the existence of a ferromagnetic shape memory effect, was already observed in Mn_2NiGa alloy films [13]. The shape deformation in films differs from bulk samples since a portion of domains are preferentially orientated along the films normal direction which is free to deform. Besides, the specific attachment of films onto substrates drives the in-plane thermo-elastic and plastic transformations. Particularly, the elastic anisotropy ratio κ , given in terms of elastic constants as $\kappa = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$, is an important quantity to measure the stability of cubic structures under stress across $(\xi\xi0)$ planes. Among systems undergoing martensitic transformations, Mn_2NiGa has a large and negative κ value, indicating that this material is rather unstable as a cubic structure [3].

3.3. Hysteresis loops and magnetic ordering

Magnetic hysteresis loops measured with field H applied in the film plane are shown in figures 3(a) and (b). At low

temperatures, hysteric loops are found for predominant ferromagnetic martensite phases, as expected. For film grown on GaAs(111), the coercive fields H_c are 8.75 kA m^{-1} , 1.59 kA m^{-1} , and zero at 100 K, 200 K, and 300 K, respectively. For film grown on GaAs(001), H_c are $56.5/44.56 \text{ kA m}^{-1}$, 18.30 kA m^{-1} and 15.91 kA m^{-1} at 100 K, 200 K, and 300 K, respectively. The centroid of the magnetic loop measured at 100 K exhibits a non-negligible loop-shift of about 11.94 kA m^{-1} towards the reverse field direction with respect to the zero field. Such asymmetric loops indicates an intrinsic exchange-bias field which is commonly found between ferromagnetic and antiferromagnetic materials magnetically coupled. While the loop-shift vanishes with increasing temperature, the hysteretic behavior progressively attenuates, but does not vanish completely. The films with predominant austenite structure at room temperature exhibit much lower saturation magnetization, M_s , in comparison to films with predominant martensite structures at low temperature. At 300 K, films grown on GaAs(001) and GaAs(111) substrates have $M_s = 18 \text{ kA m}^{-1}$ ($0.42 \mu_B/\text{f.u.}$) and 8 kA m^{-1} ($0.20 \mu_B/\text{f.u.}$), respectively. At 100 K, these M_s values increase to 30 kA m^{-1} ($0.70 \mu_B/\text{f.u.}$) and 12 kA m^{-1} ($0.47 \mu_B/\text{f.u.}$), respectively.

Mn_2NiGa exhibits a lower total magnetic moment than the MSMA prototype, Ni_2MnGa , in which all the constituent atoms couple ferromagnetically leading to total moments of about $4 \mu_B/\text{f.u.}$ [21]. Theoretically, the total magnetic moment per formula unit yields $1.28 \mu_B/\text{f.u.}$ for bulk Mn_2NiGa (corresponding to 30.00 emu g^{-1}) [20, 21, 24], whereas experimental values are found between 1 and $2.5 \mu_B/\text{f.u.}$ [3]. Clearly, our films exhibit much lower total moments.

An immediate suspicion is the formation of magnetically-dead layers at interface film/GaAs and/or Mn-rich precipitates which are reported as an effect of aging in stoichiometric and off-stoichiometric Mn_2NiGa alloys [16, 25, 26]. The decrease in M_s is attributed to the presence of Mn-rich

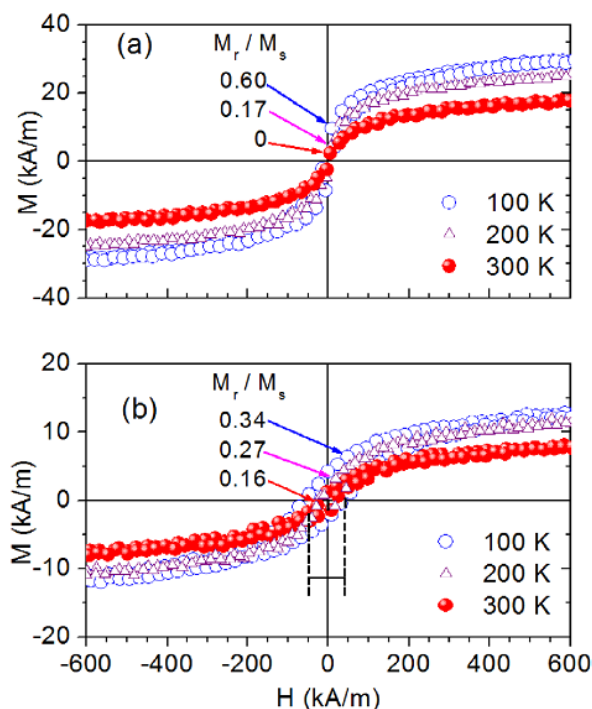


Figure 3. In-plane hysteresis loops of Mn_2NiGa films grown on (a) $\text{GaAs}(111)$ and (b) $\text{GaAs}(001)$ substrates. The remanence to saturation magnetization ratio (M_r/M_s) is given along the loops. The dashed vertical lines in panel (b) indicate the loop-shift observed at 100 K.

precipitates where Mn atoms are antiferromagnetically coupled. However, XRD measurements show no evidence of secondary phases, neither magnetic measurements suggests the formation of coarsened precipitates in the films [16, 27]. Therefore, the atomic disorder and structural distortions are the main sources for anomalous magnetic responses of the films. In a Mn_2NiGa lattice, there are crystallographically inequivalent Mn sites and a ferrimagnetic ground state is achievable, with the anti-parallel alignment of dissimilar Mn atoms. Despite the magnetic moment partially compensated in an ordered structure, an effective magnetic moment results. The presence of anti-site disorder in tetrahedral positions can drastically change the total moment of Mn_2NiGa . Disordered structures show that upon tetragonal distortions, the ferromagnetic Ni–Mn interactions weaken and the antiferromagnetic Mn–Mn interactions strengthen [11]. If the weakening of the former is substantial, antiferromagnetic interactions become significant, resulting in a lower total moment. Recent neutron diffraction studies and the first principles density functional theory calculations conclusively confirm these assumptions and additionally attest to that anti-site disorder can also change the total moments in the austenite phase. In this context, the reduction in the magnitude of the Curie temperature and the intrinsic exchange-bias intertwined with the antiferromagnetic interaction, reinforce the assumption that tetragonal distortion and chemical disorder in the occupancies of magnetic sublattices are crucial to control the magnetism of Mn_2NiGa alloy in the nanometer scale.

4. Conclusions

Mn_2NiGa thin films grown on (001)- and (111)-oriented GaAs substrates exhibit distinct magneto-structural properties. Clearly, the substrate orientation determines the formation of distinct austenite domains and martensite variants. These crystallographic structures can freely change their shape only along the surface normal; this is due to the attachment to the substrates. Several equivalent austenite domains (martensite variants) are observed above (below) room temperature with (220) and (202) planes preferably aligned in the film plane. The substrate thermal contraction induces a relatively small strain in the films which undergo martensite transformations below room temperature. Chemical disorder in the occupancies of magnetic sublattices and tetragonal distortion are the most plausible causes for drastic reductions in saturation magnetization and Curie temperature in these films.

Acknowledgment

The authors wish to thank CNPq, FINEP, and SISNano for partial financial support and grant of research projects PRONEX/CNPq/Fundação Araucária and CAPES/CNPq/PVE/A083/2013.

References

- [1] Ullakko K, Huang J K, Kanter C, O'Handley R C and Kokorin V V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966
- [2] Sozinov A, Likhachev A A, Lanska N and Ullakko K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1746
- [3] Paul S, Kundu A, Sanyal B and Ghosh S 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 133903
- [4] Kiefer B and Lagoudas D C 2005 *Phil. Mag.* **85** 4285
- [5] Soderberg O, Ge Y, Sozinov A, Hannula S P and Lindroos V K 2005 *Smart Mater. Struct.* **14** 223
- [6] Marioni M A et al 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **300** 35
- [7] Rumpf H, Craciunescu C M, Modrow H, Olimov K H, Quandt E and Wuttig M 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **302** 421
- [8] Hakola A, Heczko O, Jaakola A, Kajava T and Ullakko K 2004 *Appl. Surf. Sci.* **238** 155
- [9] Singh S et al 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 246601
- [10] Liu G D, Chen J L, Liu Z H, Dai X F, Wu G H, Zhang B and Zhang X X 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 262504
- [11] D'Souza S W, Roy T, Barman S R and Chakrabarti A 2014 *J. Phys.: Condens. Matter* **26** 506001
- [12] Felser C, Fecher G H and Balke B 2007 *Angew. Chem., Int. Ed.* **46** 668
- [13] Singh S, Maniraj M, D'Souza S W, Ranjan R and Barman S R 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 081904
- [14] Ahuja B L, Ahmed G, Banik S, Itou M, Sakurai Y and Barman S R 2009 *Phys. Rev. B* **79** 1214403
- [15] Dong G F and Gao Z Y 2016 *J. Magn. Magn. Mater.* **399** 185
- [16] Dong G F, Gao Z Y, Sui J H and Cai W 2015 *J. Magn. Magn. Mater.* **374** 469
- [17] Lourenço S A, Dias I F L, Duarte J L, Laureto E, Poças L C, Toghinho Filho D O, and Leite J R 2004 *Braz. J. Phys.* **34** 517

- [18] Aseguinolaza I R, Reyes-Salazar I, Svalov A V, Wilson K, Knowlton W B, Mullner P, Barandiaran J M, Villa E and Chernenko V A 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 241912
- [19] Liu G D, Dai X F, Yu S Y, Zhu Z Y, Chen J L, Wu G H, Zhu H and Xiao J Q 2006 *Phys. Rev. B* **74** 054435
- [20] Ma L, Wang W H, Zhen C M, Hou D L, Tang X D, Liu E K and Wu G H 2011 *Phys. Rev. B* **84** 224404
- [21] Wollmann L, Chadov S, Kubler J and Felser C 2015 *Phys. Rev. B* **92** 064417
- [22] Webster P J 1971 *J. Phys. Chem. Solids* **32** 1221
- [23] Takamura Y, Nakane R and Sugahara S 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 111
- [24] Barman S R, Banik S, Shukla A K, Kamal C and Chakrabarti A 2007 *EPL* **80** 57002
- [25] Cai W, Zhang J, Gao Z Y, Sui J H and Dong G F 2011 *Acta Mater.* **59** 2358
- [26] Du Z W, Han X L, Li T, Liu E K, Ma X D, Xiong J C and Wu G H 2016 *J. Alloys Compd.* **657** 443
- [27] Zhang J, Cai W, Gao Z Y and Sui J H 2008 *Scr. Mater.* **58** 798

ANEXO II

Exchange-bias reversal in $\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$ films with antisite disorder

D. M. Schaefer^{1,2}

¹Universidade Tecnológica Federal Paraná, Departamento de Física, 85884-000 Campus Medianeira, Parana, Brazil

A. J. A. de Oliveira³, P. C. de Camargo³

³Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Física, 13565-905 Sao Carlos, SP, Brazil

J. Varalda², W. H. Schreiner², D. H. Mosca²

²Universidade Federal do Paraná, Departamento de Física, 81531-980 Curitiba, Parana, Brazil

ABSTRACT

We report on the exchange-bias reversal in $\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$ ($x = 0, 0.2, 0.4$, and 0.6) thin films grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates. Exchange bias reversal is observed in these intrinsically ferrimagnetic films together with a reduction in the total moment even under increasing of Ni content which usually increases the total moment. These magnetic features indicate that antisite disorder is responsible for engender changes in the exchange-bias and total moment. Density functional theory calculations were performed to determine the magnetic moment dependence with the volume of cubic austenite and tetragonal martensite structures. A simple phenomenological approach is used to extract an effective exchange coupling constant from exchange bias fields.

I. INTRODUCTION

Among magnetic shape memory alloys (MSMA) the Ni-Mn-Ga alloys are widely studied due to exhibit martensitic transformations around room temperature with excellent shape memory behavior in single-crystal and polycrystalline samples [1-4]. The structural and magnetic properties of these stoichiometric (such as Ni_2MnGa and Mn_2NiGa) and off-stoichiometric alloys are relatively well established in bulk, but still little explored in the thin films, which geometry is crucial for actuators and sensing applications in macro- and nanodevices.

A crystal structure commonly adopted for stoichiometric X_2YZ alloys is the generalized Heusler-type structure, which is represented with four interpenetrating face-centered cubic sublattices, as shown in Figure 1.

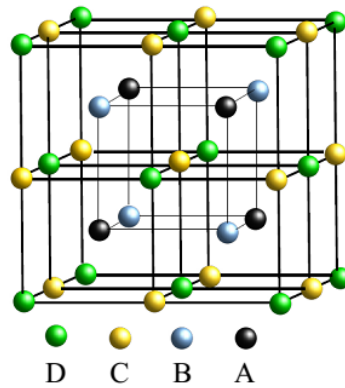


Figure 1 - The generalized Heusler-type structure with four interpenetrating fcc sublattices A(0,0,0), B(1/2,1/2,1/2), C(1/4,1/4,1/4), and D(3/4,3/4,3/4) used to describe cubic unit cells of the X_2YZ , where X, Y and Z are elements occupying each sublattice.

Depending on the crystallographic positioning of atoms on the four sublattices, different ordered structures can be obtained within a distinct space group (S.G.). A general composition is given by XXYZ structure which indicates X atoms occupying A and B sublattices, Y atoms occupying C sublattice, and Z atoms at D sublattices. Some alloys prefer to be formed with certain structures and others are never observed. Besides, chemically disordered alloys are ordinarily formed owing to the presence of antisite defects. It is a convention that X_X , X_Y or X_Z refers to an X atom at the X, Y or Z atomic site, respectively, whereas the distance between X atoms occupying A and C sublattices can be expressed as $\text{X(A)}-\text{X(C)}$ [5].

Particularly, the ordered cubic Mn_2NiGa with lattice parameter $a = 0.591$ nm prefers the MnMnNiGa structure (S.G. 216) instead of the usual Heusler alloys with MnNiMnGa structure (S.G. 225). Therefore, interchanging tetrahedral Ni atom at $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ with octahedral Mn atom at $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ and keeping the remaining atoms fixed at their positions. Mn atom at (0,0,0) are denoted as Mn_I and another one at $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ as Mn_II . Disordered cubic structures tend to form a structure where Ga prefers the D sublattice, whereas Mn and Ni atoms prefer occupy their sublattices, but some Mn atoms occupy Ni sites and vice-versa [5 - 9].

Consistent theoretical studies of these alloys using density functional theory (DFT) are described at references [5-10]. Total moments between $1.18 \mu_\text{B}/\text{f.u.}$ and $1.26 \mu_\text{B}/\text{f.u.}$ are reported at room temperature for these ordered cubic structure with Mn magnetic moments at A sites antiparallel to the Mn moments at C sites, whereas total moments of about $2.13 \mu_\text{B}/\text{f.u.}$ are obtained for disordered cubic structures. From this calculation results, Mn(A) moments between $-2.27 \mu_\text{B}$ and $-2.56 \mu_\text{B}$, Mn(C) moments between $+3.17 \mu_\text{B}$ and $+3.56 \mu_\text{B}$, and Ni moment of $+0.35 \mu_\text{B}$ are usually reported, depending on the computational approximations and other details. Anyway, for Mn_2NiGa there are two inequivalent Mn atoms at A and C sublattices whose moments are unequal and antiparallel

depending on the presence of disorder, which lead to a ferrimagnetic ground state with small moment.

At low temperatures, the magnetic properties change through the martensitic transformation to a tetragonal structure (S. G. 139) with c/a ratio between 1.0 and 1.2 with $a = 0.392\text{-}0.389$ nm. Reduced total moments of about $1.12 \mu_B/\text{f.u.}$ and $1.42 \mu_B/\text{f.u.}$ are reported for ordered and disordered structures. The magnetic moment of Mn atoms decrease upon martensitic transformation to a tetragonal structure. Essentially, the large Mn-Mn distances difference in MnNiMnGa (0.295 nm) and MnMnNiGa (0.256 nm) implies significantly different magnetic properties in these two types of structures.

Although the interatomic magnetic interactions *per se* are complicated, it is commonly accepted that the magnetic ordering in ordered Mn-rich alloys seems to be only a function of the nearest Mn-Mn distance [6,7,11,12]. The smaller separation between Mn atoms in MnMnNiGa gives rise to parallel alignment between Mn(A) and Mn(B) magnetic moments, whereas large separation among Mn atoms, which is the case in MnNiMnGa structure and within each sublattice of Mn(A) and Mn(C), lead to whether parallel or antiparallel alignments between Mn atoms.

Additionally, both single-crystal and polycrystalline Mn_2NiGa alloys always have some degree of chemical disorder owing to the presence of antisite disorder, where some of the Ni or Ga sites are occupied by Mn atoms and vice-versa. Neutron diffraction experiments were used to the determination of the actual atomic occupancies and the degree of disorder [10,13]. These experiments revealed that the Mn atoms occupying Ni and Ga sites (Mn_{Ni} and Mn_{Ga}) cause the formation of ferromagnetic (FM) nanoclusters with parallel alignment of Mn spin moments in a Mn_2NiGa bulk lattice that has two sublattices with antiparallel Mn spin moments [13]. Antisite disorder reaching more than 10 % of the Ga sites occupied by Mn atoms in FM nanoclusters were reported. Apparently, such behavior might be typical of alloys with stoichiometry close to Mn_2NiGa . The local magnetic moments reported for Ni, Mn_{Ni} , Mn_{Mn} , and Mn_{Ga} are 0.40, -2.39, 3.34, and $3.41 \mu_B$, respectively. The antiferromagnetic (AFM) interaction between Mn_{Ga} and Mn_{Mn} , which are nearest neighbors 0.258 nm apart, results from the exchange pair interaction at relatively short Mn-Mn distance [11]. On the other hand, Mn_{Ga} atoms located on the next nearest neighbor of Mn_{Mn} at a separation of 0.277 nm exhibit ferromagnetic interaction [12]. Therefore, cluster moments randomly distributed in the samples containing $\text{Mn}_{\text{Ga}}\text{-Mn}_{\text{Mn}}$ and $\text{Mn}_{\text{Ni}}\text{-Mn}_{\text{Mn}}$ magnetically coupled pairs arise from the antisite disorder.

In a previous work, we focused on the study of the structure and magnetic properties of Mn_2NiGa thin films grown on GaAs substrates [14]. A small magnetic field induced reorientation effect is observed in these thin films in the absence of applied stress. In this paper, we will focus on off-stoichiometric $\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$ films grown in the same way those in the previous work and study their magnetic properties. These films exhibit a predominant cubic structure at room temperature with a high crystalline texture in which (110) planes are aligned parallel to the film surface with lattice parameters a in the range between 0.589 nm and 0.574 nm. Saturation magnetization values are comprised between $1.23 \mu_B/\text{f.u.}$ and $0.54 \mu_B/\text{f.u.}$ at room temperature. These films exhibit narrow magnetic hysteresis loops at room temperature, but their hysteretic loops greatly open by decreasing the temperature. Furthermore, shifts of the hysteresis loops away from zero-field are observed as a function of the temperature, indicating the manifestation of exchange bias phenomena. More surprisingly, we describe and discuss an intrinsic exchange-bias reversal in single-phase ferrimagnetic alloys which is dependent on the stoichiometry of the films.

II. EXPERIMENTAL

The experiments were performed in a custom-designed ultrahigh vacuum multi-chamber system equipped with Mn, Ni, and Ga effusion cells. The Mn-Ni-Ga alloy films were simultaneously grown by molecular beam epitaxy (MBE) technique on (001)- and (111)-oriented GaAs substrates. Before the growth of the films, the oxide layers of the epi-ready GaAs wafers were removed by thermal desorption with simple heating at 520 °C for 10 min [15]. The clean wafer surfaces were monitored with *in situ* reflection high energy electron diffraction (RHEED) analyses. After thermal oxides desorption, (111)B-(1×1)- and (001)B-(1×1)-reconstructed surfaces were stabilized. The growth procedures were then performed keeping the substrate temperatures at 423 K. Alloys thin films with atomic proportion Mn:Ni:Ga given by $(2-x) : (1+x) : 1$ with $x = 0, 0.2, 0.4$, and 0.6 were prepared on the substrates by opening Mn, Ni, and Ga shutters during 30 min. Appropriated proportional fluxes of these elements were previously calibrated by using X-ray Photoelectron Spectroscopy (ESCA VG Microtech 3000) system which is *in tandem* with MBE chamber. XPS analyses were performed using an electron spectrometer equipped with a conventional Mg X-ray source and a 250 mm hemispherical energy analyzer with an overall resolution of 0.8 eV at a 45° emission angle. During growth procedures, Ni and Ga cell temperatures were respectively fixed at 1370 °C and 715 °C, whereas Mn cell temperature was kept at 835, 825, 815, and 810 °C to control the alloying $x = 0, 5, 10$, and 16 in the films. The determination of elemental composition have uncertainties lower than 3 at. % and as-deposited films have no evidence of carbon or oxygen contamination. Immediately after depositions, all films were annealed at 470 K during 2 hours. Such annealing procedure does not promote significant change in the surface stoichiometry, but chemical ordering effects cannot be discarded [16]. At the end of the annealing procedure, the sample-holder temperature with samples is lowered to room temperature. All films are shiny with metallic appearance. RHEED patterns from GaAs surfaces are progressively faded away in the first ten minutes of growth and only patterns consisting of streaks are observed after depositions. The annealing procedure only reduces the diffuse background making the streaks more visible in the RHEED patterns.

X-ray diffraction (XRD) measurements were performed at room temperature using Cu-K α radiation. The experiments were done in Bragg-Brentano geometry with θ -2 θ scan using Shimadzu XRD7000 and Bruker D8 Advanced equipments. The film thicknesses are 84 nm according to previous calibration using X-ray reflectivity experiments. The magnetic properties were characterized using vibrating sample magnetometers attached to Physical Property Measurement Systems (PPMS Evercool II and MPMS3 from Quantum Design). In all magnetic measurements, the applied magnetic fields were always applied parallel to the plane of the film. The magnetic hysteresis loops were recorded under zero-field cooling protocol, exhibit exchange bias effect which have been demonstrated to be characteristic of ferrimagnetic order. In the experiments performed with field linearly decreasing from 5 T to zero, the effect of magnet remanence in the superconducting solenoid at low fields leads to an offset error in the reported magnetic field which ranged in between 20 Oe and 37 Oe.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Hysteresis loops

Magnetic measurements of the hysteresis loops shown in Figure 2 were performed immediately after to increase the sample temperature up to 400 K to mitigate the magnetic memory effects.

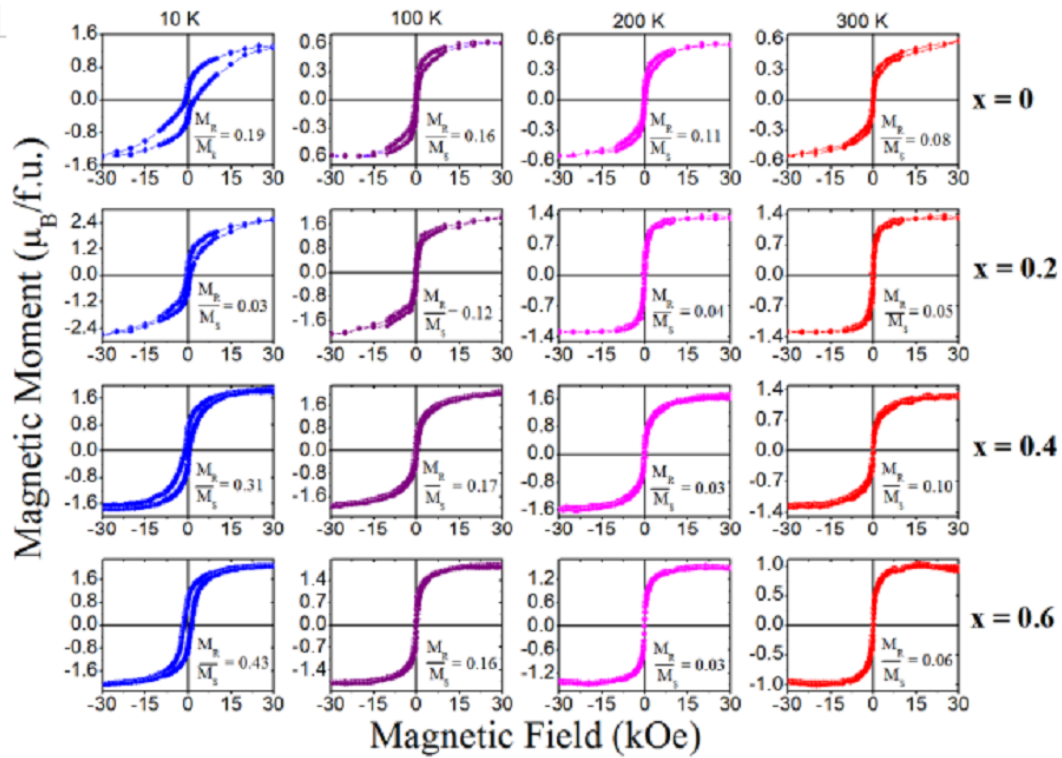


Figure 2 - Hysteresis loops measured at different temperatures for $\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$ ($x = 0, 0.2, 0.4$, and 0.6) thin films grown on GaAs substrates with magnetic field applied in the film plane.

At 300 K, the saturation magnetization (M_s) for off-stoichiometric $\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_1$ films is found between $1.23 \mu_B/\text{f.u.}$ and $0.54 \mu_B/\text{f.u.}$, whereas M_s values at 10 K are ranged in between $2.05 \mu_B/\text{f.u.}$ and $1.32 \mu_B/\text{f.u.}$ In these alloys, the M_s values are somewhat controversial in the literature due to their dependence with the lattice parameters and antisite disorder [13,17].

The magnetic loops recorded at $T \leq 300$ K exhibit finite coercivity and low remanent magnetization indicating a build up of ferrimagnetic interactions which are inherent of this system. Such behavior can also be associated with ferromagnetic domains ascribed to antisite disorder [13]. Coercivity values depends on the alloy stoichiometry and increases with decreasing temperature below 200 K. At 10 K, the coercivity of the sample set range between 515 Oe and 1560 Oe.

A remarkable feature of these films is the presence of intriguing field shifts away from zero in the magnetic hysteresis loops as a function of the temperature. This feature is a characteristic of the so-called exchange bias effect [18], which is caused by spins coupled between ferromagnet/antiferromagnet (F/AF) interfaces that usually results in a field shift of the hysteresis loop away from zero and an enhanced coercivity when the system is field cooled (FC) through the Néel temperature (T_N) of the AF. At 10 K, substantial values of positive and negative exchange-bias fields are found as shown in Table I. At 300 K, the parent cubic austenite structure show much smaller exchange bias fields.

Table I - Identification of $\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$ films by alloying stoichiometric proportion (x) and cubic a lattice parameter. Saturation magnetization M_s , coercive field $H_C = (H_R - H_L)/2$, and exchange bias field $H_{EB} = (H_R + H_L)/2$ values, defined by $H_{R,L}$ corresponding to switching fields at positive and negative applied fields. The field offset error due to the effect of magnet remanence in the superconducting solenoid at low fields was subtracted from the values of H_C and H_{EB} . The values of H_{EB} above 100 K were disregarded because they are similar to the offset error.

Ratio x	Lattice a (nm)	$M_s (\mu_B/\text{f.u.})$				$H_C (\text{Oe})$				$H_{EB} (\text{Oe})$			
		10 K	100 K	200 K	300 K	10 K	100 K	200 K	300 K	10 K	100 K	200 K	300 K
0	0.5849	1.32	0.62	0.55	0.54	1540	140	110	125	+820	-	-	-
0.2	0.5855	2.28	1.55	1.28	1.23	495	190	5	5	+245	-	-	-
0.4	0.5982	1.79	1.64	1.43	1.08	785	275	130	100	-245	-	-	-
0.6	0.5826	2.05	1.8	1.4	0.92	1390	130	30	60	-80	-	-	-

The saturation magnetization tends to increase with decreasing temperatures, leading to martensites with higher total magnetic moment than austenites. The variation of the total magnetic moment of $\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$ as a function of x from $x = 0$ to 1; i.e., decreasing Mn concentration from Mn_2NiGa to Ni_2MnGa , shows a trend for increasing in the austenite and martensite structures. Such increase is explained through a linear increase of Mn_{Mn} moment concomitant with faster increase of Mn_{Ni} moment that is colinear and opposite [7]. In our films, M_s values does not show a monotonous increase with the content of Ni in the alloy, indicating an effect of antisite disorder. Unfortunately, the crystalline texture of the thin films grown on GaAs substrates makes it difficult to access the Bragg reflections necessary for an adequate quantification of the antisite disorder by the proportion of the diffracted intensities normalized by their respective structure factors.

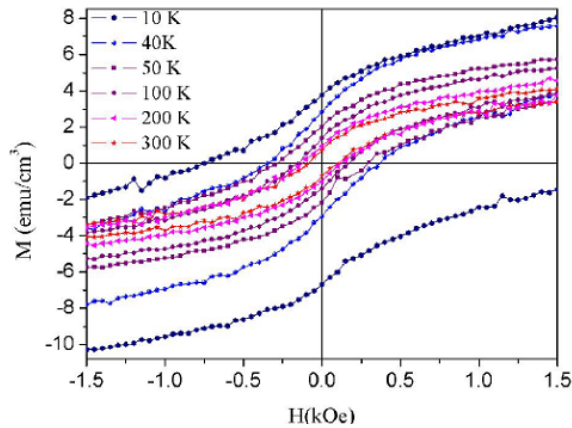


Figure 3 - Inner part of magnetic hysteresis loops measured at different temperatures with magnetic field applied in film plane of $\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$ film with $x = 0$.

The inner part of some magnetic hysteresis loops of a stoichiometric Mn_2NiGa exhibiting reverse exchange bias (positive field-shift away from zero) as a function of temperature are shown in Figure 3. According to Table I, the exchange bias field changes from positive to negative in Mn-rich alloys with similar lattice parameters by increasing Ni content. The H_{EB} normally is negative reflecting the equilibrium spin configuration (FM moment is aligned along external field H). H_{EB} becomes positive in a metastable state with FM moment pointing to the direction opposite to the applied field. A first assumption for exchange bias origin owing to Mn-rich regions in the films and their possible oxidation in contact with air. However, it can be easily discarded since no evidence of Mn

oxides are found from XRD data. Indeed, the exchange bias observed in these films have their magnitude and sign depending on the alloy composition and temperature, as shown in Table II. Despite exchange bias has been already reported for Mn_2NiGa [14] straightforwardly related to the antisite disorder realized through neutron diffraction experiments [13], positive exchange bias field H_{EB} ; i.e., H_{EB} shift is in the same direction as cooling field, is a quite unusual phenomena involving ferrimagnet/ferromagnetic interfaces [19,20].

B. DFT calculations

In order to better understand the electronic and magnetic structures of our thin films, we describe the electronic charge densities and magnetic moment distributions determined using DFT calculations performed for ordered Mn_2NiGa with MnMnNiGa structures with lattice parameters consistent with our films. Density functional theory calculations were performed using ELK all-electron full-potential linearized augmented-planewave (FP-LAPW) method implemented in ELK [21] code for determining the properties of crystalline ordered Mn_2NiGa alloys with inverse-type Heusler structure. We used GGA exchange correlation functional within the PBEsol approximation [22] for the non-collinear spin-polarized calculations. A grid of $8 \times 8 \times 8$ k points in the Brillouin zone was used for the integration in reciprocal space. The total energy and the Kohn-Sham potential convergences were better than 10^{-5} Ha and 10^{-7} Ha, respectively. Some figures shown below were made using VESTA software [23].

Our *ab initio* calculations were performed for cubic Mn_2NiGa structures (S.G. 119) having lattices parameters a between 0.539 nm and 585 nm as well as tetragonal Mn_2NiGa structures (S.G. 119) with c/a ratio arbitrarily fixed at 1.2 and c values between 0.702 nm and 0.645 nm. The lattice parameters for the cubic structures were determined from the (220) Bragg reflection peaks obtained from X-ray diffraction measurements performed at room temperature. The choice to hold $c/a = 1.2$ for the tetragonal structures was based on similarity of the crystalline texture of the off-stoichiometric films with stoichiometric Mn_2NiGa ($x = 0$) films, which were previously investigated using X-ray diffraction technique in the temperature interval between 83 K and 473 K [14].

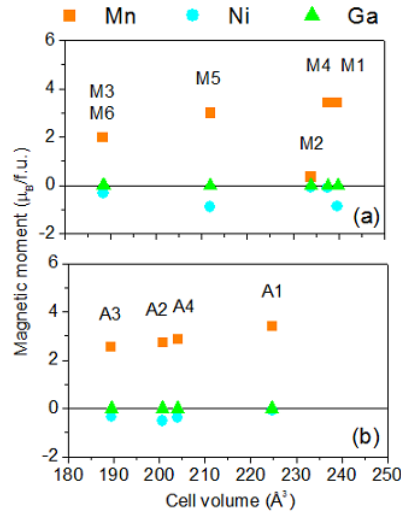


Figure 4 – Magnetic moments on atomic sites of Mn_2NiGa resulting from DFT calculations for : (a) martensite (M) and (b) austenite (A) structures identified as: M1 ($a_1 = 0.5846$ nm and $c_1 = 0.7016$ nm), M2 ($a_2 = 0.5798$ nm and $c_2 = 0.6958$ nm), M3 ($a_3 = 0.5394$ nm and $c_3 = 0.6473$ nm), M4 ($a_4 = 0.5840$ nm and $c_4 = 0.6967$ nm), M5 ($a_5 = 0.5624$ nm and $c_5 = 0.6698$ nm), A1 ($a_1 = 6080$ nm), A2 ($a_2 = 0.5855$ nm), A3 ($a_3 = 0.5743$ nm), and A4 ($a_4 = 0.5887$ nm). These nomenclatures for structures will be hereafter used in this work.

Our calculations reproduced quite well the electronic band structure and density of states previously reported by many theoretical works. Here, it is explored the magnetic moment dependence on the lattice parameters observed in our thin films. In Figure 4(a) and 4(b) are shown the elemental magnetic moments as expected for austenitic and martensitic unit cells, respectively.

Rigorously, a ferrimagnetic ordering is expected for these alloys either at cubic or tetragonal cells, as shown by Figure 4(a) and 4(b). It is worth noticing that the calculated total moment for stoichiometric ordered films (approximately $1.73 \mu_B$ / f.u. for A1 and M1 structures) are much higher than experimental values found at for $x = 0$, as shown in Figure 2. These theoretical results strongly indicate that chemical disorder certainly is occurring in these alloy thin films and possibly lead to a reduction in the total moment per unit cell. Additionally, the first nearest-neighbors inter-sublattices $Mn_{Mn}-Mn_{Ni}$ interactions separated with distances R_{ij} can exhibit an AFM exchange parameter J_{ij} for R_{ij} smaller than lattice parameter a ; *i.e.*, the Mn atom in Ni position becomes antiferromagnetically aligned to the original Mn atom and the total magnetic moment per cell decreases [7]. Typically, the AFM interaction occurs for $R_{ij} / a < 0.8$ and the reason for the opposite alignment is a direct Mn-Mn interaction, whereas magnetic $Mn_{Ni}-Ni$ interaction is much weaker in the first nearest-neighbors. Table II gives R_{ij}/a ratios for $Mn_{Mn}-Mn_{Ni}$ in our stoichiometric films. As can be seen, R_{ij} / a ratios are between 0.46 and 0.43 in our structures favoring antiferromagnetic $Mn_{Mn}-Mn_{Ni}$ interactions. Such AFM interactions can even dominate in the sample regions with stronger antisite disordering creating compensated AFM interfaces relatively to non-disturbed regions.

Table II – Shorter and longer distances of nearest-neighbor inter-sublattice $Mn_{Mn}-Mn_{Ni}$ sites normalized by the lattice parameter in austenite and martensite Mn_2NiGa structures.

Structure	$Mn_{Mn}-Mn_{Ni}$ distance (nm)	R_{ij} / a ratio
A1	0.263	0.432
A3	0.248	0.433
M1	0.271	0.464
M6	0.250	0.462

The isosurfaces of the electronic charge densities for two austenite structures are shown in Figure 5. Both exhibit isotropic electronic charge densities along the crystallographic axes, whatever are the lattice parameter values. Clearly, smaller is the lattice parameter densest is the charge distribution within the two-dimensional projected unit cells.

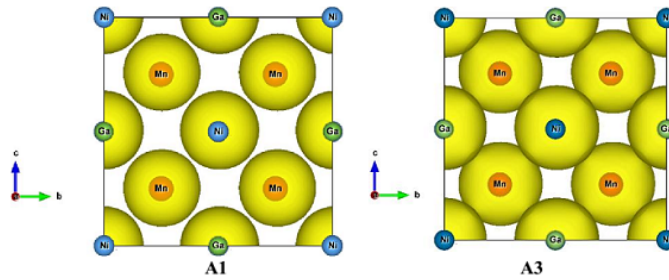


Figure 5 – Equivalent isosurfaces of the electronic charge densities corresponding to A1 and A3 austenite structures with lattice parameters $a = 0.608$ nm and 0.589 nm, respectively.

Martensite structures with distinct lattice parameters ($c/a = 1.2$) exhibit equivalent isosurfaces of charge densities with tetragonally-distorted symmetry, as shown in Figure 6.

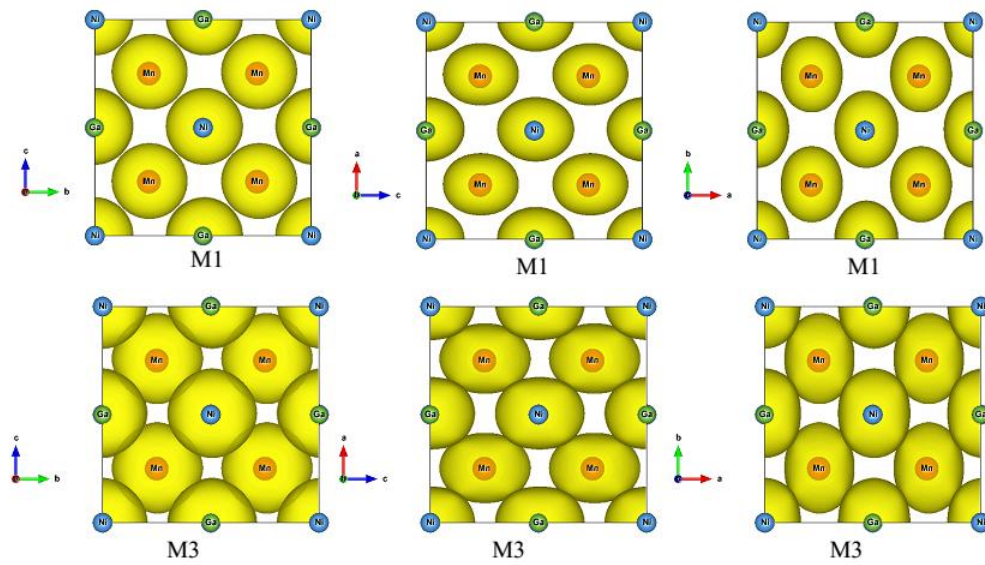


Figure 6 – Equivalent isosurfaces of electronic charge densities with two-dimensional projections along the three crystallographic axes for M1 and M3 martensite structures.

Again, smaller is the lattice parameters densest are the electronic charge distributions within their respective unit cells and more tetragonally distorted becomes the electronic clouds.

Let us now address the magnetic moment distribution around the atomic sites. Some insight about cell dimensional effect on the magnetic behavior of Mn_2NiGa with MnMnNiGa structures are given through Figures 7 and 8 where are shown main two-dimensional projections of the magnetic moment distributions in the austenite and martensite structures, respectively.

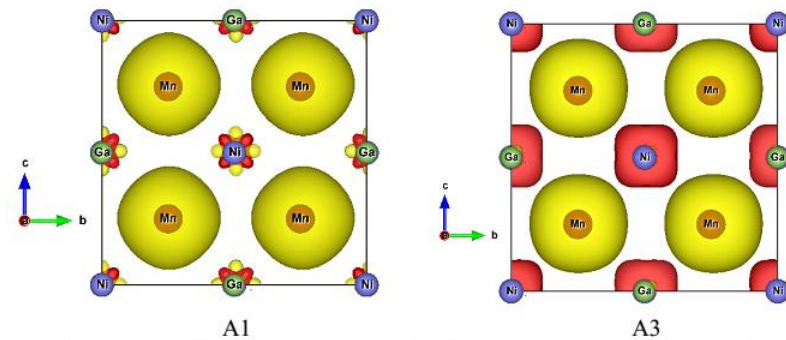


Figure 7 – Equivalent isosurfaces of magnetic moment distributions in A1 and A3 austenite structures. Opposite orientations of the magnetic moments around the atomic sites are colored in yellow and red.

Clearly, the Mn moments are mostly isotropic distributed along the crystallographic axes and they remain parallel to each other whatever is the lattice parameters of the austenite structures. In contrast, Ni moments are anisotropically distributed along the crystallographic axes. By increasing the lattice parameter from A3 to A1 structure, Ni moments become more opposed to the Mn moments with an elongated delocalization along the $[110]$ crystallographic directions, which implies in some degree of magnetic anisotropy.

Tetragonal symmetry of the martensitic structures also affect the magnetic moment configurations, as can be seen from the two-dimensional projections shown in Figure 8.

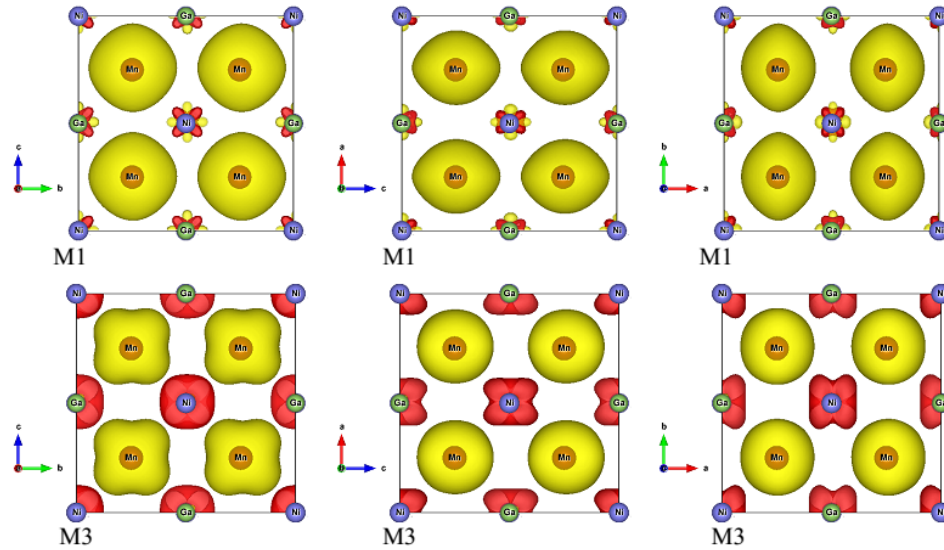


Figure 8 – Equivalent isosurfaces of magnetic moment distributions along the three crystallographic axes of M1 and M3 martensitic structures. Again, opposite orientations of the magnetic moments observed in the two-dimensional projections are colored in yellow and red.

For Mn sublattice, the magnetic moments remain parallel to each other whatever is the lattice parameters investigated in this work. Some weak uniaxial magnetic anisotropy is expected for martensite structure M1, whereas a biaxial magnetic anisotropy along the $[110]$ crystallographic directions is expected for M3. In regard to Ni moment distribution some magnetic anisotropy is expected in M3, comparatively to M1 due to asymmetry along the $[110]$ crystalline axes. Our calculations, however, suggest small magnetic anisotropies in both austenite and martensite structures, as observed in our thin films whatever is the orientation of the GaAs substrate.

To evaluate the magnetization changes induced by antisite disorder involving Mn occupying Ni sites and vice versa, first-principles DFT calculations were also performed for Mn_2NiGa ($x = 0$) having martensitic M3 structure. According to our calculations, the magnetic moment configurations leading to total energy minimization in each structure correspond to fundamental electronic structure consistent with ferrimagnetic states. The configuration of the magnetic moments along the (001) crystalline planes of ordered and disordered martensite structures are shown in Figure 9.

In the case of the ordered martensitic structure shown in Figure 9(a), the magnetic moments of equivalent Mn sites tend to remain collinear and parallel to each other. The same configuration of magnetic moments is found in equivalent Ni sites. However, the magnetic moments of Ni are about one order of magnitude smaller than the moments of Mn. The sublattices of Mn and Ni are collinear, but their magnetic moments are opposed.

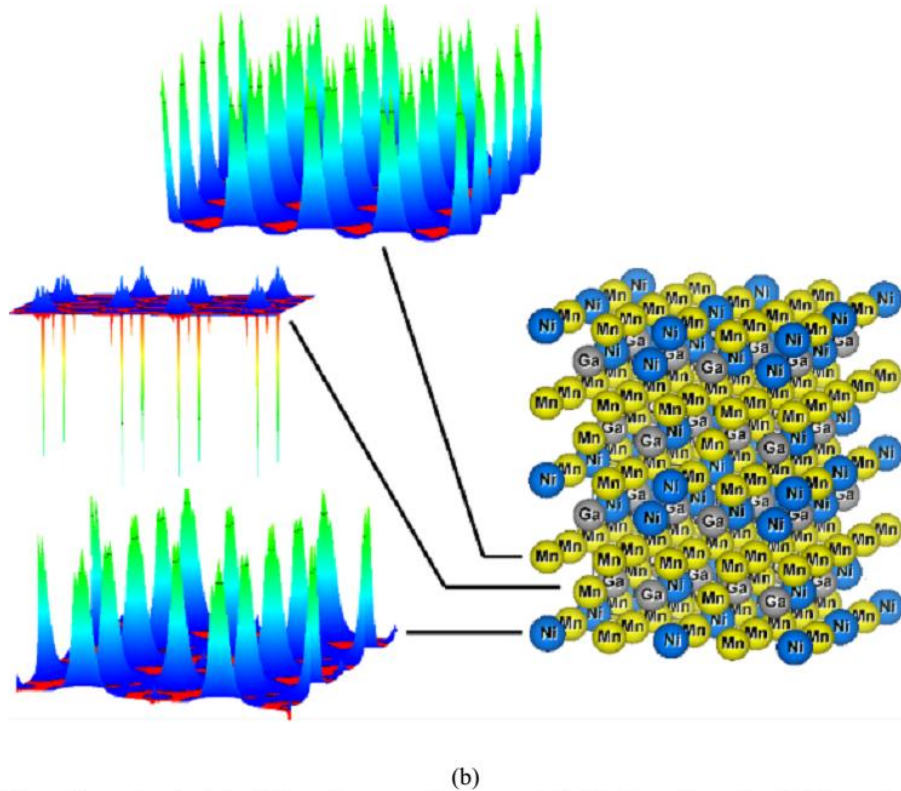
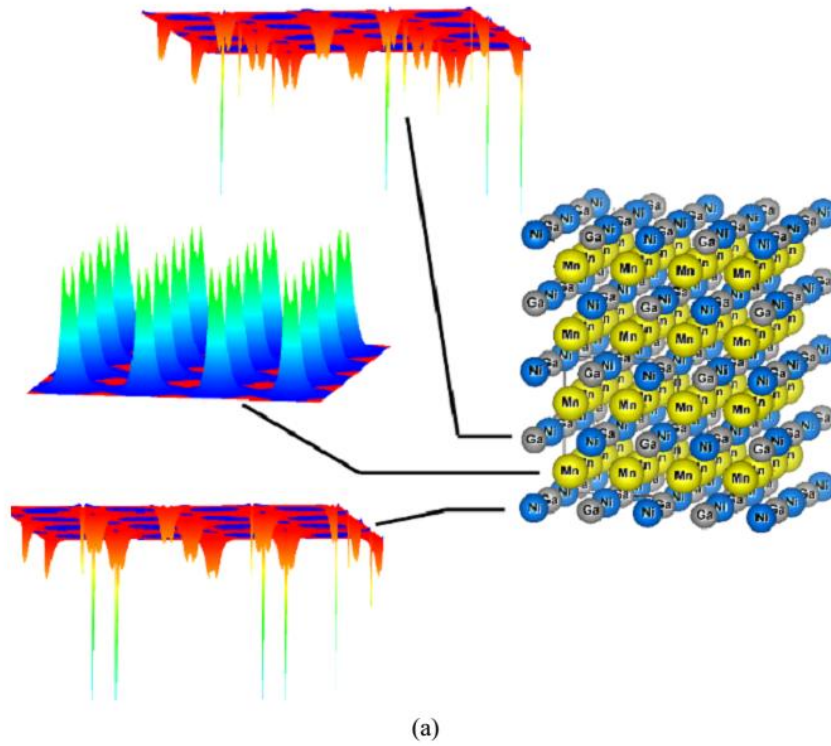


Figure 9 – Three-dimensional plot of the spin magnetic-moment distribution along the (001) crystalline planes of ordered (a) and disordered (b) martensite structures containing Mn atoms located on Mn and Ni positions. Both structures exhibit a ferrimagnetic ground state with distinct configurations of collinear opposite magnetic moments.

The introduction of chemical disorder with Mn atoms occupying preference sites of Ni and vice versa, the configuration of magnetic moments drastically changes, as we can see in Figure 10(b). The magnetic moments of Mn and Ni atoms contained in plane (001) become collinear and parallel to each other although they have distinct magnitudes. Differently, the magnetic moments of Mn and Ni contained in the plane (00^{1/4}) turn back to have distinct magnitudes although they remain collinear and parallel. Since the magnetic moments of these two atomic planes are collinear and opposite, the total magnetic moment of the disordered structure decreases.

where J_O is the exchange coupling parameter per unit area at the interface, \mathbf{S}_F and \mathbf{S}_{AF} refers to the spins of interfacial atoms, M_F is the saturation magnetization of the film, t_F is the thickness, and H is the applied magnetic field. In our case, one can assume a globally ferrimagnetic (Fi) film divided into (antisky) disordered domain-like regions. Typically, compensated/uncompensated interfacial spins can be found along the twin interfaces between variants which coincide with (110) crystallite facets [25]. Atomic terminations at twin planes can form FM/AFM or Fi/AFM interfaces. During the reversal of the film magnetization, the spins of the ordered FM regions rotate coherently, while the spins of the disordered and unbalanced AFM region remain fixed. Therefore, at the switching field of the FM, the pinning energy represented by the first term and the Zeeman energy represented by the second term will balance, resulting in an exchange-bias field H_{EB} given by:

$$H_{EB} = -2J_O \mathbf{S}_F \cdot \mathbf{S}_{AF} / (t_F M_F)$$

Thus, the field-shift of hysteresis loop away from zero-field is somehow controlled by strength and sign of J_O which is given by uncompensated spins that predominate at the interfaces. In general, the model depends on the uncompensated AFM interfacial moments, the dimensions of the AFM boundaries, and the presence of interfacial roughness features [24].

A detailed modelling is difficult to implement, but if we assumed the spin values of $S_{AFM} = 2.4 \mu_B$ and $S_{FM} = 3.3 \mu_B$ reported in neutron diffraction experiments performed for Mn_2NiGa [13], t_F identical to film thickness of 60 nm, and M_F of the same order of $M_S \sim 1.5 \mu_B/\text{f.u.}$, one can estimate J_O values of 0.012 erg/cm^2 . We note that the largest exchange bias reversal value is found in stoichiometric Mn_2NiGa with martensite structure, whereas small exchange bias values are found for Ni-rich off-stoichiometric Mn_2NiGa alloys. Exchange bias is an unidirectional anisotropy caused by the spin interactions at magnetic interfaces. Thus, J_O can be expressed as $(N/a^2)J_{ex}$, where N/a^2 is the number of interfacial spins interactions per unit area and J_{ex} is the effective magnetic exchange constant. In our case, one expects interactions arising mainly from spin interactions between $Mn_{Mn} - Mn_{Ni}$ pairs at interfaces formed by twin planes. By taking $J_{ex} \sim 2.30 \text{ meV}$ for ordered Mn_2NiGa reported by D'Souza and coworkers [7], results that $N/a^2 \sim 2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, which is about one-thousandth of the surface density of atoms of $2.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ in the (110) crystalline planes.

By cross-checking DFT calculation results with our simple phenomenological approach, it is expected that when increasing of the Mn_{Ni} antisites some FM/AFM or Fi/AFM interfaces can be formed. Both antisite disorder and Ni content increase can change the FM and AFM interaction imbalance, leading to exchange bias effect. The exchange bias effect for a given alloy composition can be reinforced by decreasing temperature due to significant changes in interatomic distances between Mn and Ni atoms in the martensite structures. Indeed, the presence of Mn_{Ni} antisites can reinforce the AF/F interface interaction in martensite structures, as shown in Figures 7 and 8, as well as, in austenite structures with contracted lattice parameters, as shown in Figures 5 and 6. At 10 K, the positive exchange bias observed in alloys with $x = 0$ and 0.2 at low temperature suggest the manifestation of ferrimagnetic/ferromagnetic interfaces, but at 100 K it is apparently simply the temperature above which $H_{EB} = H_C$.

AFM coupling between spins at interfaces between disordered and ordered regions of the film would give rise to positive exchange, if the interface magnetic spins aligned with the applied magnetic field along with the film. The presence of antisite disorder and fluctuations in the Mn-Mn distances probably is behind the intricate behavior of the exchange bias fields as function of the temperature and the stoichiometry, shown in Table I. The interface between highly textured thin film and substrate is suitable to stabilize metastable domains even others than thermodynamically stable phase. A detailed characterization of local magnetic structure is necessary in order to further understand the magnetic interactions in the films.

CONCLUSIONS

In summary, we put in evidence that the (110)-textured $\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$ ($x = 0, 0.2, 0.4$, and 0.6) films can exhibit the presence of antisite disorder that is usually found in stoichiometric and off-stoichiometric Mn_2NiGa alloys whatever their crystal quality. Such a disorder causes a reduction in the total moment per unit cell and is responsible for engender an intricate exchange bias behavior, including positive exchange bias. Our present results are important to the development of nanodevices based on these magnetic shape memory alloys, where the exchange bias effect plays an important role as a key component in spintronic devices, such as spin-valves and magnetic tunnel junctions.

ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to thank CNPq, FINEP, and SISNano for partial financial support and grant of research projects PRONEX/CNPq/Fundação Araucária, CAPES/CNPq/PVE/A083/2013, FAPESP (2009/54082-2 and 2013/07296-2), and and the LCPAD (Laboratório Central de Processamento de Alto Desempenho) from Universidade Federal do Paraná by computational support.

REFERENCES

- ¹ I. Takeuchi, O. O. Famodu, J. C. Read, M. A. Aronova, K.-S. Chang, C. Craciunescu, S. E. Lofland, M. Wuttig, F. C. Wellstood, L. Knauss, A. Orozco, *Nature Materials* 2 (March 2003) 180.
- ² K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, and V. V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* 69, 1966 (1996).
- ³ G. D. Liu, J. L. Chen, Z. H. Liu, X. F. Dai, and G. H. Wu, B. Zhang and X. X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 87, 262504 (2005).
- ⁴ W. Cai, J. Zhang, Z. Y. Gao, J. H. Sui, *Appl. Phys. Lett.* 92, 252502 (2008).
- ⁵ L. Wollmann, S. Chadov, J. Kubler, C. Felser, *Phys. Rev. B* 92, 064417 (2015).
- ⁶ S. Paul, A. Kindu, B. Sanyal, S. Ghosh, *J. Appl. Phys.* 116, 133903 (2014).
- ⁷ S. W. D'Souza, T. Roy, S. R. Barman, A. Chakrabarti, *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (2014) 506001.

- ⁸ S. Paul, S. Ghosh, J. Appl. Phys. 110, 063523 (2011).
- ⁹ G. D. Liu, X. F. Dai, S. Y. Yu, Z. Y. Zhu, J. L. Chen, G. H. Wu, H. Zhu, J. Q. Xiao, Phys. Rev. B 74, 054435 (2006).
- ¹⁰ P.J.Brown, T. Kanomata, K. Neumann, K. U. Neumann, B. Ouladdiaf, A. Sheikh, K. R. A. Ziebeck, J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 506001.
- ¹¹ D. Hobbs, J. Hafner, and D. Spisak, Phys. Rev. B 68, 014407 (2003).
- ¹² P. Lázpita, J. M. Barandiarán, J. Gutiérrez, J. Feuchtwanger, V. A. Chernenko, and M. L. Richard, New J. Phys. 13, 033039 (2011).
- ¹³ S. Singh, R. Rawat, S. E. Muthu, S.W. D'Souza, E. Suard, A. Senyshyn, S. Banik, P. Rajput, S. Bhardwaj, A. M. Awasthi, R. Ranjan, S. Arumugam, D. L. Schlagel, T. A. Lograsso, A. Chakrabarti, S. R. Barman, Phys. Rev. Lett. 109, 246601 (2012).
- ¹⁴ D. M. Schaefer, I. T. Neckel, I. Mazzaro, J. Varalda, I. L. Graff, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, J. Phys. D: Appl. Phys. 49 (2016) 465002.
- ¹⁵ G. Hollinger, R. Skheyta-Kabbani, M. Gendry, Phys. Rev. B 49 (1994) 11159.
- ¹⁶ R.S. Dhaka, S.W. D'Souza, M. Maniraj, A. Chakrabarti, D.L. Schlagel, T.A. Lograsso, S.R. Barman, Surf. Sci. 603 (2009) 1999–2004.
- ¹⁷ B. L. Ahuja, G. Ahmed, S. Banik, M. Itou, Y. Sakurai, S. Barman, Phys. Rev. B 79, 214403 (2009) ; G. D. Liu, J. L. Chen, Z. H. Liu, X. F. Dai, G. H. Wu, B. Zhang, and X. X. Zhang, Appl. Phys. Lett. 87, 262504 (2005).
- ¹⁸ W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, Phys. Rev. 105 (3): 904–913 (1957).
- ¹⁹ K. G. West, D. N. H. Nam, J. W. Lu, N. D. Bassim, Y. N. Picard, R. M. Stroud, S. A. Wolf, J. Appl. Phys. 107, 113915 (2010).
- ²⁰ I. Fita, A. Wisniewski, R. Puzniak, V. Markovich, G. Gorodetsky, Phys. Rev B 93, 184432 (2016).
- ²¹ The Elk FP-LAPW Code. <http://elk.sourceforge.net/>
- ²² J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008).
- ²³ K. Momma and F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, J. Appl. Crystallogr. 44, 1272-1276 (2011).
- ²⁴ A. E. Berkowitz, K. Takano, J. Magn. Mater. 200, 552-570 (1999).
- ²⁵ R. Niemann et al Adv. Eng. Mater. 14, 562-581 (2012).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BUEHLER, W.J.; GILFRICH, J.W.; WILEY, R.C. *Effects of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi*. Journal of Applied Physics, vol. 34, p.1475-1477, 1963.
- WANG, F.E.; BUEHLER, W.J.; PICKART, S.J. *Crystal structure and a unique martensitic transition of TiNi*. Journal of Applied Physics, vol. 36, p. 3232, 1965.
- DU, Z. W.; HAN, X. L.; LI, T.; LIU, E. K.; MA, X. D.; XIONG, J. C.; WU, G. H. *Microstructures and phase transformations in as-aged Mn_{2.04}NiGa Heusler alloy*. J. Alloys Compd., vol. 657, p. 443-449, 2016.
- Dunand, D. C.; Müllner, P. *Size effects on Magnetic Actuation in Ni-Mn-Ga Shape-Memory Alloys*. Adv. Mater., vol. 23, p.216-232, 2011.
- WUTTIG, M.; LI, J.; CRACIUNESCU, C. *A new ferromagnetic shape memory alloy system*. Scr. Mater, vol. 44, p. 2393, 2001.
- FELSER, C.; FECHER, G. H.; BALKE, B. *Spintronics: A challenge for materials science and solid-state chemistry*. Angew. Chem. Int. Ed., vol. 46, p. 668-699, 2007.
- SINGH, S.; MANIRAJ, M.; D'SOUZA, S. W.; RANJAN, R.; BARMAN, S. R. *Structural transformations in Mn₂NiGa due to residual stress*. Appl. Phys. Lett., vol. 96, p. 081904-1 até 081904-3, 2010.
- BARMAN, S. R.; BANIK, S.; SHUKLA, A. K.; KAMAL, C.; CHAKRABARTI, A. *Martensitic transition, ferrimagnetism and Fermi surface nesting in Mn₂NiGa*. EPL, vol.80, p. 57002-p1 até 57002-p6, 2007.
- ULLAKKO, K.; HUANG, J. K.; KANTNER, C.; O'HANDLEY, R. C.; KOKORIN, V. *V. Large magnetic field induced strains in Ni₂MnGa single crystals*. Appl. Phys. Lett., vol. 69, p.1966-1968, 1996.
- SOZINOV, A.; LIKHACHEV, A.A.; LANSKA, N.; ULLAKKO K. *Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase*. Appl. Phys. Lett., vol. 80, p. 1746-1748, 2002.
- ASEGUINOLAZA, I. R.; REYES-SALAZAR, I.; SVALOV, A. V.; WILSON, K.; KNOWLTON, W. B.; MULLNER, P.; BARANDIARAN, J. M.; VILLA, E.; CHERNENKO, V. A. *Transformation volume strain in Ni-Mn-Ga thin films*. Appl. Phys. Lett., vol. 101, p. 241912-1 até 241912-4, 2012.
- SINGH, S.; RAWAT, R.; MUTHU, S. E. et al. *Spin-Valve-Like Magnetoresistance in Mn₂NiGa at Room Temperature*. Phys. Rev. Lett., vol. 109, p. 246601-1 até 246601-5, 2012.

- LIU, G.D.; CHEN, J.L.; LIU, Z.H.; DAI, X.F.; WU, G.H. et al. *Martensitic transformation and shape memory in a ferromagnetic shape memory alloy: Mn₂NiGa*. Appl. Phys. Lett. vol. 87, p. 262504-1 até 262504-3, 2005.
- D'SOUZA, S. W.; ROY, T.; BARMAN, S. R.; CHAKRABARTI, A. *Magnetic properties and electronic structure of Mn-Ni-Ga magnetic shape memory alloys*. J. Phys.: Condens. Matter, vol. 26, p. 506001-1 até 506001-9, 2014.
- SHARMA, J.; SURESH, K. G. *Martensitic transition, magnetic, magnetocaloric and exchange bias properties of Fe-substituted Mn–Ni–Sn Heusler alloys*. Solid State Communications, vol. 248, p. 1–5, 2016.
- BACHAGA T.; REKIK, H.; KRIFA, M.; SUÑOL, J. J.; KHITOUNI, M. *Investigation of the enthalpy/entropy variation and structure of Ni-Mn-Sn (Co, In) melt spun alloys*. J Therm Anal Calorim vol. 126, p.1463, 2016.
- DU, Z. W.; HAN, X. L.; LI, T.; LIU, E. K.; MA, X. D.; WU, G. H. *Microstructures and phase transformations in as-aged Mn_{2.04}NiGa Heusler alloy*. Journal of Alloys and Compounds, vol. 657, p.443, 2016.
- D'SOUZA, S. W.; CHAKRABARTI, A.; BARMAN, S. R. *Magnetic Interactions and electronic of Ni-Mn-In*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. 208, p. 33, 2016.
- FELSER, C.; FECHER, G. H.; BALKE, B. *Spintronics: A challenge for materials science and solid-state chemistry*. Angew. Chem. Int. Ed., vol. 46 p. 668-699, 2007.
- PALMSTROM, C. J. *Heusler compounds and spintronics*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, vol. 62, p.371, 2016.
- MING, Y.; HASIER, J.; NASH, P. *A review of phase equilibria in Heusler alloy systems containing Fe, Co or Ni*. J Mater Sci, vol.51, p.50–70, 2016.
- GRAF, T.; FELSER, C.; PARKIN, S. S. P. *Simple rules for the understanding of Heusler compounds*. Progress in Solid State Chemistry, vol. 39, p.1-50, 2011.
- ZHUKOV, A.; RODIONOVA, V.; ILYN, M.; ALIEV, A. M.; VARGA R.; MICHALIK, S.; ARONIN, A.; ABROSIMOVA, G.; KISELEV, A.; IPATOV, M.; ZHUKOVA, V. *Magnetic properties and magnetocaloric effect in Heusler-type glass-coated NiMnGa microwires*. Journal of Alloys and Compounds, vol. 575, p.73-79, 2013.
- ULLAKKO, K.. *Magnetically Controlled Shape Memory Alloys: A New Class of Actuator Materials*. Journal of Materials Engineering and Performance, vol. 5, p. 405, 1996.

- BARMAN, S. R.; BANIK, S.; SHUKLA, A. K.; KAMAL, C.; CHAKRABARTI, A. *Martensitic transition, ferrimagnetism and Fermi surface nesting in Mn₂NiGa*. EPL, vol.80, p.57002, 2007.
- DONG, G. F E GAO, Z. Y. *Effect of heat treatment on the crystal structure, martensítica transformation and magnetic properties of Mn₅₃Ni₂₅Ga₂₂ ferromagnetic shape memory alloy*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 399, p.185, 2016.
- LIU, G. D.; CHEN, J. L.; LIU, Z. H.; DAI, X. F.; WU, G. H. et al. *Martensitic transformation and shape memory in a ferromagnetic shape memory alloy: Mn₂NiGa*. Appl.Phys.Lett. vol. 87, p. 262504, 2005.
- CAI, W.; ZHANG J.; GAO, Z. Y.; SUI, J. H.; DONG, G. F. *Effect of aging on martensitic transformation, microstructures and mechanical properties in off-stoichiometric Mn-Ni-Ga alloys*. Acta Materialia, v.59, p.2358, 2011.
- COLOMBI, P. et al. *Reproducibility in X-ray reflectometry: results from the first world-wide round-robin experiment*. Journal of Applied Crystallography, vol.41, p.143, 2008.
- BOWEN, D. K.; DESLATTES, R. D. *X-ray metrology by diffraction and reflectivity*. International Conference. Série de livros: AIP Conference Proceedings vol. 550, p. 570-579, 2001.
- SOARES, T.P. *Amplificação da dureza de estruturas de multicamadas de filmes finos CrN/Si₃N₄*. Dissertação. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2012.
- MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. *New Magnetic Anisotropy*. Physical Review, vol. 102, p.1413, 1956.
- CHAPAI, R.; KHAN, M. *Magnetism and associated exchange bias in Ni_{2-x}Co_xMn_{1.4}Ga_{0.6}*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 403, p. 97, 2016.
- SINGH, N.; BORGOHAIN, B.; SRIVASTAVA, A. K.; DHAR, A.; SINGH, H.K. *Magnetic nature of the austenite-martensite phase transition and spin glass behavior in nanostructured Mn₂Ni_{1.6}Sn_{0.4} melt-spun ribbons*. Appl. Phys. A, vol 122, p.237, 2016.
- ENKOVAARA, J.; AYUELA, A.; ZAYAK, A.T.; ENTEL, P.; NORDSTRÖM, L.; DUBE, M.; JALKANEN, J.; IMPOLA, J.; NIEMINEN, R.M. *Magnetically driven shape memory alloys*. Materials Science and Engineering A, vol. 378, p.52–60, 2004.
- LIU, G. D.; DAI, X. F.; YU, S. Y.; ZHU, Z. Y.; CHEN, J. L.; WU, G. H. *Physical and electronic structure and magnetism of Mn₂NiGa: Experiment and density-functional theory calculations*. Physical Review B, vol.74, p.054435, 2006.

WOLLMANN, L.; CHADOV, S.; KÜBLER, J.; FELSER, C. *Magnetism in tetragonal manganese-rich Heusler compounds*. Physical Review B, vol. 92, p.064417, 2015.

arXiv: 1409.6532v1 ou <https://arxiv.org/abs/1409.6532>.

CHANG, L. L.; ESAKI, L.; HOWARD, W. E.; LUDEKE, R.; SCHUL, G. *Structure Grown by Molecular Beam Epitaxy*. J.Vac.Sci.Technol., vol. 10, p.655, 1973.

MARTINI, S.; LUCCCHI, J. C.; MARQUES, A. E. B. *Crescimento epitaxial por feixe molecular: da física ao dispositivo*. Integração, vol. 44, p.49, 2006.

HERMAN, M. A.; SITTER, H. *MBE growth physics: application to device technology*. Microelectronics Journal, vol. 27, p.257, 1996.

OHRING, M. *The Materials Science of Thin Films*. A. P., 1992.

HARBISON, J. P.; SANDS, T.; BOECK J. D. et al. *MBE growth of ferromagnetic (Mn,Ni)Al thin films on AlAs/GaAs*. Journal of Crystal Growth, vol. 127, p.650, 1993.

LAUKKANEN, P.; SADOWSKI, J.; GUINA, M. *Semiconductor Research*. Springer Séries in Material Science, vol. 150, p.1 – 21, 2012.

BOSCHETTI C.; SPRINGHOLZ, G. *Molecular Beam Epitaxy and in situ Reflection High Energy Electron Diffraction of IV-VI Semiconductor Heterostructures*. PhD dissertation, Johannes Kepler Universität Linz, A-4045, Linz-Auhof, 1994.

KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Guanabara Dois 5ed, 1978. NEIL,

A.W; MERMIM, N.D. *Solid State Physics*. Cengage Learning, 1976. Q. DESIGN,

VSM Option User's Manual, 2011.

FONER, S. *The Vibrating sample Magnetometer: Experiences of a volunteer*. Journal of Applied Physics, vol. 79, p. 4740, 1996.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. Wiley, 2ed, 2009.

KLEIN, J. J. *O estudo por espectroscopia de fotoelétrons da camada passiva em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos sob diferentes tratamentos superficiais*. Dissertação UFPR, Curitiba, 2005.

- WOODRUFF, D. P.; DELCHAR, T. A. *Modern Techniques of surface science*. 2ed. Cambridge University Press, 1994.
- COLOMBI, P. et al. *Reproducibility in X-ray reflectometry: results from the first world-wide round-robin experiment*. Journal of Applied Crystallography, vol.41, p.143, 2008.
- BOWEN, D. K.; DESLATTES, R. D. *X-ray metrology by diffraction and reflectivity*. International Conference. Série de livros: AIP Conference e Proceedings vol. 550, p. 570-579, 2001.
- SOARES, T. P. *Amplificação da dureza de estruturas de multicamadas de filmes finos CrN/Si₃N₄*. Dissertação. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2012.
- Programa ImageJ. Disponível em <<http://imagej.net/Welcome>>. Acesso em 14 de fevereiro de 2017.
- ARINS, A. W. *Filmes finos de ligas binárias MnGa crescidas pela técnica de epitaxia por feixe molecular sobre GaAs(111)B.*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, 2013.
- HUFNER, S. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer, 1996. LIU, G. D.; DAI, X. F.; YU, S. Y.; ZHU Z. Y.; CHEN, J. L. and WU, G. H. *Physical and electronic structure and magnetism of Mn₂NiGa: Experiment and density-functional theory calculations*. Physical Review B, vol.74, p.054435, 2006.
- ENTEL, P.; BUCHELNIKOV, V. D.; KHOVAILO, V. V.; ZAYAK, A. T.; ADEAGBO, W. A.; GRUNER, M. E.; HERPER, H. C. and WASSERMANN, E. F. *Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys*. J. Phys. D: Appl. Phys. vol. 39, p. 865–889, 2006.
- UIJTTEWAAL, M. A.; HICKEL, T.; NEUGEBAUER, J.; GRUNER, M. E. and ENTEL, P. *Understanding the Phase Transitions of the Ni₂MnGa Magnetic Shape Memory System from First Principles*. Phys. Rev. Lett., vol. 102, p. 035702, 2009.
- LOURENÇO, S. A.; DIAS, I. F. L.; DUARTE, J. L.; LAURETO, E.; POÇAS, L. C.; TOGINHO, D. O. FILHO; and LEITE, J. R. *Thermal Expansion Contribution to the temperature dependence of excitonic transitions in GaAs and AlGaAs*. Braz. J. Phys., vol. 34, p. 517-525, 2004.
- ASEGUINOLAZA, I. R.; REYES-SALAZAR, I.; SVALOV, A.V.; WILSON, K.; KNOWLTON, W.B.; MULLNER, P.; BARANDIARAN, J. M.; VILLA, E.; CHERNENKO, V. A. *Transformatin volume strain in Ni-Mn-Ga thin films*. Appl. Phys. Lett., vol. 101, p. 241912-1 até 241912-4, 2012.

PAUL, S.; SANYAL, B.; and GHOSH, S. *First-principles study of the lattice instabilities in Mn_2NiX ($X = Al, Ga, In, Sn$) magnetic shape memory alloys*. J. Phys.: Condens. Matter, vol. 27, p. 035401(9 páginas), 2015.

LIU, G. D.; CHEN, J. L.; LIU, Z. H.; DAI, X. F.; WU, G. H. et al. *Martensitic transformation and shape memory in a ferromagnetic shape memory alloy: Mn_2NiGa* . Appl. Phys. Lett., vol. 87, p.262504, 2005.

SOARES, M. V. *Estudo da reatividade química induzida termicamente da interface $Mn/GaAs(111)B$* . Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, 2011.

ARINS, A. W. *Filmes finos de ligas binárias $MnGa$ crescidas pela técnica de epitaxia por feixe molecular sobre $GaAs(111)B$* . Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, 2013

NECKEL, I. T. *Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos e nanomembranas enroladas de ligas $Ni-Mn-Ga$* . Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, 2016.

NECKEL, I. T.; SCHREINER, W. H. ; MOSCA, D. H. *Hexagonal $Ni_{38}Mn_{28}Ga_{34}$ alloy films grown on $GaAs(111)$* . Intermetallics , v. 67, p. 127-131, 2015.

SOARES, M. V. ; JURCA, H. F. ; ZARPELLON, J. ; VARALDA, J. ; SCHREINER, W.H. ; MOSCA, D. H. . *Study of thermally activated reaction between Mn and $GaAs(111)$ surface*. Thin Solid Films, v. 570, p. 57-62, 2014.

ARINS, A. W. ; JURCA, H. F. ; ZARPELLON, J. ; VARALDA, J. ; GRAFF, I. L. ; OLIVEIRA, A. J. A. ; SCHREINER, W. H. ; MOSCA, D. H. *Tetragonal zinc-blende $MnGa$ ultra-thin films with high magnetization directly grown on epi-ready $GaAs(111)$ substrates*. Applied Physics Letters, v. 102, p. 102408, 2013.

BARMAN, S. R.; BANIK, S.; SHUKLA, A. K.; KAMAL, C.; CHAKRABARTI, A. *Martensitic transition, ferrimagnetism and Fermi surface nesting in Mn_2NiGa* . EPL 80 (2007) 57002.

D'SOUZA, S. W.; ROY, T.; BARMAN, S. R.; CHAKRABARTI, A. *Magnetic properties and electronic structure of $Mn-Ni-Ga$ magnetic shape memory alloys*. J. Phys.: Condens. Matter, vol. 26, p. 506001-1 até 506001-9, 2014.

GRAF, T.; FELSER, C.; PARKIN, S. S. P. *Simple rules for the understanding of Heusler compounds*. Progress in Solid State Chemistry, vol. 39, p.1-50, 2011.

SINGH, S.; RAWAT, R.; MUTHU, S. E. et al *Spin-Valve-Like Magnetoresistance in Mn₂NiGa at Room Temperature*. Phys. Rev. Lett., vol. 109, p. 246601-1 até 246601-5, 2012.

MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. *New Magnetic Anisotropy*. Physical Review, vol.105, p.904–913, 1957.

Programa VESTA. Disponível em <<http://imagej.net/Welcome>>. Acesso em 14 de fevereiro de 2017. referência internet <http://jp-minerals.org/vesta/en/>

MA, L.; WANG, W. H.; ZHEN, C. M.; et al. *Polymorphic magnetization and local ferromagnetic structure in Co-doped Mn₂NiGa alloys*. Phys. Rev. B, vol. 84, p. 224404 (9 páginas), 2011.

WOLLMANN, L.; CHADOV, S.; KÜBLER, J.; FELSER, C. *Magnetism in tetragonal manganese-rich Heusler compounds*. Physical Review B, vol. 92, p.064417, 2015.

DONG, G. F.; GAO, Z. Y.; SUI, J. H.; CAI, W. *Effect of aging on phase transformation and magnetic properties of Mn₅₃Ni₂₅Ga₂₂ ferromagnetic shape memory alloy*. J. Magn. Magn.Mater., vol. 374, p.469-473, 2015.

DU, Z. W.; HAN, X. L.; LI, T.; LIU E. K.; MA, X. D.; XIONG, J. C., AND WU, G. H.. *Microstructures and phase transformations in as-aged Mn_{2.04}NiGa Heusler alloy*. J. Alloys Compd., vol.657, p.443-449, 2016.

CAI, W.; ZHANG, J.; GAO, Z. Y.; SUI, J. H.; DONG, G. F. *Effect of aging on martensitic transformation, microstructures and mechanical properties in off-stoichiometric Mn-Ni-Ga alloys*. Acta Materialia, vol.59, p.2358, 2011.

ZHANG J.; CAI, W.; GAO, Z. Y.; SUI, J. H. *Microstructures and magnetic property in Mn-rich off-stoichiometric Mn₂NiGa Heusler alloys*. Scripta Materialia, vol. 58, p.798-801, 2008.